

Lorraine Marques Alves

**Análise de Métodos para Identificação de Tipos
de Corrosão e de Substâncias Corrosivas
através de Ruído Eletroquímico**

Vitória, ES

2017

Lorraine Marques Alves

**Análise de Métodos para Identificação de Tipos de
Corrosão e de Substâncias Corrosivas através de Ruído
Eletroquímico**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Centro Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Patrick Marques Ciarelli

Vitória, ES

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

A474a Alves, Lorraine Marques, 1989-
 Análise de métodos para identificação de tipos de corrosão e
 de substâncias corrosivas através de ruído eletroquímico /
 Lorraine Marques Alves. – 2017.
 121 f. : il.

 Orientador: Patrick Marques Ciarelli.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) –
 Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

 1. Corrosão. 2. Resíduos corrosivos. 3. Eletroquímica.
 4. Ruído. 5. Wavelets (Matemática). 6. Análise de quantificação
 de recorrência. I. Ciarelli, Patrick Marques. II. Universidade
 Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621.3


Lorraine Marques Alves


Análise de Métodos para Identificação de Tipos de Corrosão e de Substâncias Corrosivas através de Ruído Eletroquímico

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Trabalho aprovado. Vitória, ES, 30 de Maio de 2017:


Prof. Dr. Patrick Marques Ciarelli
Orientador


Prof. Dr. Klaus Fabian Côco
Departamento de Engenharia Elétrica -
UFES


Prof. Dr. Fabio de Assis Ressel
Pereira
Departamento de Tecnologia Industrial -
UFES

Vitória, ES
2017

Dedico este trabalho ao meu amor, Alexandre, pela força e incentivo incondicional, e aos meus pais (in memoriam) por terem acreditado e investido em mim.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por me dar saúde e sabedoria em todos os momentos.

Também desejo agradecer especialmente:

Aos meus pais por terem acreditado em mim enquanto viveram, me incentivando a sonhar e a superar minhas limitações.

Ao meu amado marido, Alexandre, pela compreensão nos momentos em que estive ausente para o desenvolvimento deste trabalho. E em especial pelo incentivo, paciência e por me fortalecer nos momentos difíceis.

À CAPES pelo apoio financeiro por meio da bolsa de estudos concedida a mim durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia da Elétrica da Universidade Federal do Espírito Santo, em especial aos alunos e professores do laboratório CISNE.

Ao meu professor orientador, Patrick Marques Ciarelli, pela dedicação com que empregou seu conhecimento, supervisão e incentivo para a conclusão deste trabalho e por ter me ajudado no momento mais difícil deste.

Ao professor Rômulo Almeida Cotta, pela contribuição com sua base de dados, tornando possível o avanço deste trabalho.

Ao professor Adilson Ribeiro Prado, pelas orientações iniciais e pelo apoio durante minha jornada acadêmica.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo, pela concessão do laboratório de química para a realização dos experimentos.

*“Devemos acreditar que temos vocação para alguma coisa,
e que, custe o que custar,
havemos de alcançá-la.
(Marie Curie)*

Resumo

A corrosão é um problema que atinge vários setores da vida moderna, sendo que no contexto industrial é a principal fonte de custos não planejados. Dentre os tipos mais comuns, a corrosão localizada está presente na maioria dos processos industriais e é a mais difícil de ser detectada. A presença da corrosão é uma consequência da exposição de estruturas e equipamentos a substâncias, que por ação eletroquímica, são capazes de causar desgastes e falhas superficiais ou estruturais. As consequências dos processos corrosivos podem ser reduzidas consideravelmente com o emprego de métodos de detecção, análise e monitoramento das áreas de risco, a fim de fornecer informações úteis ao planejamento da manutenção e prevenção de acidentes.

Neste trabalho são analisadas técnicas baseadas na Quantificação de Recorrência e na Transformada Wavelet para a classificação de diferentes tipos de corrosão localizada (pite, crevice e intragranular) e a ocorrência da passivação. Os métodos analisados também foram aplicados para a detecção de diferentes tipos de substâncias corrosivas. Tais métodos baseiam-se no uso de técnicas de aprendizado de máquina e na extração de informações importantes dos sinais de ruído eletroquímico, que são sinais provenientes dos processos corrosivos.

As técnicas de análise dos sinais de ruído eletroquímico ainda não foram completamente estabelecidas, destacando-se a importância da realização de estudos comparativos em diferentes contextos. Neste trabalho, os métodos analisados baseiam-se na utilização da Transformada Wavelet e na Análise de Quantificação de Recorrência. As técnicas foram avaliadas em duas bases de dados diferentes. Para a classificação do tipo de corrosão, a acurácia média foi de 95,86% utilizando a Transformada Wavelet e de 91,02% usando a Análise de Quantificação de recorrência. Na classificação do tipo de reagente, a acurácia média foi de 87,57% utilizando a Transformada Wavelet e de 90,49% usando a Análise de Quantificação de recorrência. Os resultados mostraram que os métodos analisados são promissores na classificação de tipos de corrosão localizada e no sensoriamento eletroquímico, para identificar a presença de substâncias corrosivas em diversos processos industriais.

Palavras-chaves: Corrosão, Resíduos Corrosivos, Eletroquímica, Ruído, Wavelets, Análise de Quantificação de Recorrência.

Abstract

Corrosion is a problem that affects several sectors of modern life, and in the industrial context is the main source of unplanned costs. Among the most common types, localized corrosion is present in most industrial processes and is the most difficult to detect. The presence of corrosion is a consequence of the exposure of structures and equipment to substances, which by electrochemical action, are capable of causing wear and surface or structural failure. The consequences of corrosive processes can be considerably reduced by the use of methods for detecting, analyzing and monitoring of hazardous areas in order to provide useful information for accident prevention and maintenance planning.

In this work, some techniques for the classification of different types of localized corrosion (pitting, crevice and watermark) and the occurrence of passivation are analyzed. The methods analyzed were also applied for the detection of different types of corrosive substances. Such methods are based on the use of machine learning techniques and in the extraction of important information from electrochemical noise signals, which are signals from corrosive processes.

The techniques of electrochemical noise signal analysis are not still fully established, highlighting the importance of performing comparative studies in different contexts. In this work, the methods analyzed are based on the use of the Wavelet Transform and Recurrence Quantification Analysis. For the corrosion type classification, the mean accuracy was 95,86% using the Wavelet Transform and 91,02% using the Recurrence Quantification Analysis. In the classification of corrosive substances, the mean accuracy was 87,57% using the Wavelet Transform and 90,49% using the Recurrence Quantification Analysis. The results showed that the methods analyzed are promising in the classification of localized corrosion types and electrochemical sensing to identify the presence of corrosive substances in several industrial processes.

Keywords: Corrosion, Corrosive Waste, Electrochemistry, Noise, Wavelet, Recurrence Quantification Analysis.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Corrosão uniforme em um tubo de água metálico mostrado em a) e b), e em c) têm-se a vista de sua superfície por meio de um microscópio ótico.	26
Figura 2 – Corrosão por <i>pitting</i> nos dentes de uma engrenagem sujeita a dois valores de torque diferentes: a) 183,4 N.m e b) 239,3 N.m	28
Figura 3 – <i>Crevice</i> sobre a superfície de uma amostra de aço inoxidável. Em a) têm-se a superfície em contato com arruelas plásticas e em b) uma vista aproximada da superfície degradada.	29
Figura 4 – Corrosão <i>watermark</i> na superfície do aço X5CrNi18-8 imerso em solução de cloreto de sódio.	30
Figura 5 – Esquema representativo detalhado da dupla camada elétrica.	31
Figura 6 – Esquema de medição dos sinais de REL	39
Figura 7 – Diagrama monologarítmico representando curvas de polarização.	45
Figura 8 – Sinais de REL medidos	51
Figura 9 – Análise de sinais de REL utilizando PSD (<i>Power Spectral Density</i> - definida pela transformada de Fourier da função de autocorrelação de um processo) e TWD, com níveis de decomposição wavelet, respectivamente.	51
Figura 10 – Gráficos de Recorrência de sinais de REL de diferentes tipos de corrosão, onde pontos brancos indica recorrência e pontos pretos a ausência de recorrência.	53
Figura 11 – Formação de diagonal no gráfico de recorrência.	54
Figura 12 – Arquitetura de uma rede neural perceptron multicamadas.	62
Figura 13 – Fluxo de informação em uma rede neural perceptron multicamadas.	62
Figura 14 – Fluxo de informação em uma rede neural probabilística.	67
Figura 15 – Classificação utilizando o kNN.	68
Figura 16 – Estruturas da árvore de decisão.	69
Figura 17 – Divisão do nó da árvore de classificação.	70
Figura 18 – Exemplo de um problema de duas classes linearmente separáveis, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra.	73
Figura 19 – Exemplo de um problema de duas classes linearmente separáveis com duas soluções possíveis, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra.	73
Figura 20 – Exemplo de um problema de duas classes não linearmente separáveis, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra.	75
Figura 21 – Mapeamento de dados para um espaço de características de dimensão mais alta, no qual cada eixo de coordenadas representa uma característica extraída do conjunto de dados.	78

Figura 22 – Diagrama das etapas realizadas neste trabalho	80
Figura 23 – Aparato experimental utilizando uma célula eletroquímica e um potenciostato.	81
Figura 24 – Exemplos de sinais de REL medidos para cada tipo de reagente.	83
Figura 25 – Sinais de REL do potencial e da corrente medidos para cada tipo de corrosão.	84
Figura 26 – Exemplo de Matriz de confusão para duas classes.	87
Figura 27 – Visualização dos atributos derivados do wavelet na tarefa de identificação do tipo de corrosão usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).	90
Figura 28 – Visualização dos atributos do RQA na tarefa de identificação do tipo de corrosão usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).	91
Figura 29 – Matriz de confusão do SVM linear na tarefa de identificação de tipo de corrosão.	94
Figura 30 – Sinais de REL medidos observados na mesma escala.	95
Figura 31 – Acurácia em função do número de pontos de cada amostra.	97
Figura 32 – Visualização dos atributos derivados do wavelet na tarefa de identificação do tipo de reagente usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).	98
Figura 33 – Visualização dos atributos do RQA na tarefa de identificação do tipo de reagente usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).	99
Figura 34 – Matriz de confusão do MLP na tarefa de identificação de tipo de corrosão.	101
Figura 35 – Sinal $x(t)$ limitado pela janela $w(n_0 - t)$	115
Figura 36 – A janela $w(t)$ é pequena para capturar a estrutura P3 e muito larga para separar as estruturas P1 e P2	115
Figura 37 – Representação gráfica da TWC	117
Figura 38 – Cálculo dos coeficientes da TWD.	119

Lista de tabelas

Tabela 1 – Funções kernel linear e RBF	78
Tabela 2 – Reagentes utilizados e suas concentrações em soluções aquosas.	82
Tabela 3 – Resultados dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando as informações baseadas em wavelet.	92
Tabela 4 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando as características descritas em (JIAN et al., 2013).	92
Tabela 5 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos do RQA conforme (HOU et al., 2016).	93
Tabela 6 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos do RQA selecionados pelo SBS.	93
Tabela 7 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos extraídos do REL da tensão.	96
Tabela 8 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos extraídos do REL da corrente.	96
Tabela 9 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de reagente usando os atributos da transformada wavelet.	99
Tabela 10 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de reagente usando as características do RQA usadas em (HOU et al., 2016).	100
Tabela 11 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de reagente usando os atributos do RQA selecionados pelo SBS.	100

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
FDP	Função Densidade de Probabilidade
GR	Gráfico de Recorrência
HPF	High Pass Filter
kNN	k Nearest Neighbors
LPF	Low Pass Filter
MLP	Multi Layer Perceptron
PIB	Produto Interno Bruto
PNN	Probabilistic Neural Network
QMF	Quadrature Mirror Filter
RBF	Radial Basis Function
RE	Reference Electrode
REL	Ruido Eletroquímico
RMS	Root Mean Square
RPL	Resistência de Polarização Linear
RQA	Recurrence Quantification Analysis
SAE	Society of Automotive Engineers
STFT	Short Time Fourier Transform
SVM	Support Vector Machine
t-SNE	t-Distributed Stochastic Neighbor
TWC	Transformada Wavelet Contínua
TWD	Transformada Wavelet Discreta
WE	Working Electrode

Lista de símbolos

A_c	Acurácia
b_1	Assimetria
q	Carga Elétrica
C_v	Coefficiente de Variação
$s_{J,n}$	Coefficiente Wavelet de Aproximação
$d_{J,n}$	Coefficiente Wavelet de Detalhe
i	Coluna de uma Matriz
$v(n)$	Combinador Linear de um Neurônio
$L_{máx}$	Comprimento Máximo da Diagonal
L	Comprimento Médio da Diagonal
C	Constante da Função Custo
B	Constante de Stern-Geary
M	Constante Finita
I_{corr}	Corrente de Corrosão
I	Corrente Elétrica
b_2	Curtose
β_a	Declive de Tafel Anódico
β_c	Declive de Tafel Catódico
i_a	Densidade de Corrente Anódica
i_c	Densidade de Corrente Catódica
i_0	Densidade de Corrente de Troca
RR_k	Densidade de Pontos de Recorrência
p	Densidade de Probabilidade

Φ_0	Densidade Espectral de Potência de Frequência Zero
$\partial \bar{e}$	Derivada Parcial do Erro
σ	Desvio Padrão
D	Determinismo
z	Distância de um ponto ao Hiperplano
$d(x, y)$	Distância Euclidiana
En	Energia Total do Sinal
E	Entropia
\bar{e}	Erro Quadrático Médio
$g(x)$	Estimador Multivariado
s	Fator de Escala
u	Fator Deslocamento
γ	Flexibilidade da Função Kernel
Ω	Frequência Angular em Rad/s
F_n	Frequência de Eventos
f	Frequência em Hz
\hat{C}	Função Custo
φ_j	Função de Ativação
Θ	Função Degrau de Heaviside
\emptyset_J	Função Escalonamento
Δ_i	Função Impureza
Ψ	Função Wavelet Mãe
$g(x)$	Hiperplano de Separação
N_c	Instâncias Classificadas Corretamente
N_t	Instâncias de Teste
W	Kernel ou Janela de Parzen

LAM	Laminaridade
b	Largura de Faixa
i	Linha de uma Matriz
GR	Matriz ou Gráfico de Recorrência
\bar{M}	Média
\bar{I}	Média da Corrente Elétrica
l_{min}	Menor Tamanho da Diagonal
v_{min}	Menor Tamanho da Linha Vertical/Horizontal
J	Nível de Detalhe/Decomposição
t_c	Nó Filho
t_r	Nó Filho à Direita
t_l	Nó Filho à Esquerda
t_p	Nó Pai
C	Número de Categorias
$P(l)$	Número de Diagonais
$P(v)$	Número de Linhas Verticais/Horizontais
$w(n)$	Pesos Sinápticos de um Neurônio
ω_0	Posição do Hiperplano no Espaço
Ee_c	Potencial de Equilíbrio
Ee	Potencial Elétrico
\overline{Ee}	Potencial Elétrico Médio
P	Probabilidade
ϵ	Raio de Vizinhaça ou Distância de Corte
R_n	Resistência do REL
$d(n)$	Resposta Desejada
Ee_{RMS}	RMS do Potencial

$y(n)$	Saída de um Neurônio
$e(n)$	Sinal de Erro
$x(t)$	Sinal qualquer
η_a	Sobretensão Anódica
η_c	Sobretensão Catódica
l	Tamanho da Linha Diagonal
v	Tamanho da Linha Vertical/Horizontal
N	Tamanho do Sinal
v_{max}	Tamanho Máximo da Linha Vertical/Horizontal
η	Taxa de Aprendizado
R	Taxa de Recorrência
t	Tempo (s)
TT	Tempo de Aprisionamento
σ^2	Variância
ξ_i	Variáveis de Folga
var	Variável Aleatória
ω	Vetor de Pesos
V_t	Vetor de Treinamento
L_g	Vetor Multiplicadores de Lagrange

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Descrição do Problema	21
1.2	Motivação	22
1.3	Hipótese	23
1.4	Objetivos do trabalho	23
1.4.1	Objetivo Geral	23
1.4.2	Objetivos Específicos	23
1.5	Estrutura da Dissertação	23
2	CORROSÃO, SUBSTÂNCIAS CORROSIVAS E TRABALHOS RELACIONADOS	25
2.1	Corrosão Uniforme	26
2.2	Corrosão Localizada	27
2.2.1	Corrosão por <i>Pitting</i>	28
2.2.2	Corrosão por Frestas (<i>Crevice</i>)	29
2.2.3	Corrosão Intergranular (<i>Watermark</i>)	30
2.3	Passivação	31
2.4	Substâncias Corrosivas	32
2.5	Trabalhos Relacionados	33
2.5.1	Trabalho de Al-Mazeedi e Cottis (2004)	33
2.5.2	Trabalho de Kim (2007)	34
2.5.3	Trabalho de Rios et al. (2013)	34
2.5.4	Trabalhos de Xia et al. (2012) e Moshrefi, Mahjani e Jafarian (2014)	35
2.5.5	Trabalho de Jian et al. (2013)	36
2.5.6	Trabalho de Hou et al. (2016)	36
3	TÉCNICAS DE ANÁLISE DE RUÍDO ELETROQUÍMICO	38
3.1	Análise Temporal	40
3.2	Análise Estatística	40
3.2.1	Média	41
3.2.2	Variância	41
3.2.3	Raiz do Valor Quadrático Médio (RMS - <i>root mean square</i>)	42
3.2.4	Assimetria	42
3.2.5	Curtose	42
3.2.6	Coeficiente de Variação	43
3.2.7	Resistência ao Ruído	43

3.3	Análise Eletroquímica	43
3.4	<i>Shot Noise</i>	45
3.5	Transformada Wavelet	47
3.5.1	Transformada Discreta	48
3.5.2	A Transformada Wavelet Aplicada a Sinais de REL	49
3.6	Análise de Quantificação de Recorrência (RQA - <i>Recurrence Quantification Analysis</i>)	52
3.6.1	Gráficos de Recorrência	52
3.6.2	Quantificação de Recorrência	54
3.6.3	RQA aplicado ao REL	56
3.7	Algoritmos Auxiliares	57
3.7.1	SBS - <i>Sequential Backward Search</i>	57
3.7.2	t-SNE - <i>t-distributed Stochastic Neighbor Embedding</i>	57
4	CLASSIFICADORES	60
4.1	Perceptron Multicamadas	60
4.1.1	Algoritmo de retropropagação do erro (<i>Backpropagation</i>)	61
4.2	Rede Neural Probabilística	64
4.2.1	Operação da Rede	66
4.3	kNN - <i>k-Nearest Neighbors</i>	68
4.4	Árvores de Decisão	69
4.4.1	Algoritmo CART	70
4.4.2	Regra de divisão de Gini	71
4.5	SVM	72
4.5.1	Classes não Linearmente Separáveis	75
4.5.2	Truque do Kernel	77
4.5.3	SVM Multi-Classes	78
5	METODOLOGIA DE ANÁLISE	80
5.1	Aquisição de Dados	81
5.1.1	Aquisição de REL para a Identificação de Reagentes	81
5.1.2	Aquisição de REL para a Identificação do Tipo de Corrosão	83
5.2	Extração e Seleção de Características	84
5.2.1	Atributos Extraídos pela Transformada Wavelet	85
5.2.2	Atributos Extraídos pela Teoria do <i>Shot-Noise</i>	86
5.2.3	Atributos Extraídos pelo RQA	86
5.3	Métricas de Avaliação	86
5.4	Avaliação de Parâmetros dos Classificadores	87
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	89

6.1	Base de Dados do Tipo de Corrosão	89
6.1.1	Seleção de Características para Identificação do Tipo de Corrosão	89
6.1.2	Identificação do Tipo de Corrosão	90
6.2	Base de Dados do Tipo de Substâncias Corrosivas	95
6.2.1	Tamanho Amostral e Seleção de Características para Identificação de Substâncias Corrosivas	96
6.2.2	Identificação de Substâncias Corrosivas	98
6.3	Análise dos Resultados	101
7	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	103
7.1	Trabalhos Futuros	104
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICES	112
	APÊNDICE A – TRABALHOS EM CONGRESSO	113
	APÊNDICE B – TEORIA DA TRANSFORMADA WAVELET	114
B.1	Evolução da Transformada de Fourier para a Transformada Wavelet	114
B.2	Transformada Wavelet Contínua	116
B.3	Transformada Wavelet por Banco de Filtros	118

1 Introdução

No meio industrial existe um processo de deterioração, conhecido como corrosão, que afeta os materiais que compõem diversas estruturas e equipamentos. Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, pela interação físico-química do seu meio operacional aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, modificações estruturais ou variações químicas, tornando-o inadequado para uso ([GENTIL, 2003](#)).

Muitos sistemas de grande importância no ramo industrial estão sujeitos à ação corrosiva: meios de transporte como trens e navios, torres de transmissão de energia elétrica, tanques de armazenamento, trocadores de calor e caldeiras, reatores e etc. O ataque corrosivo a esses sistemas ocasiona a deterioração de estruturas e equipamentos, além de acidentes, como o rompimento de oleodutos e o colapso de grandes estruturas como pontes e prédios ([GENTIL, 2003](#)).

Felizmente, devido à ocorrência simultânea das reações de oxidação e redução durante o processo de corrosão, é possível medir as flutuações de corrente e de potencial elétrico nas superfícies que sofrem esse processo. Esses sinais medidos são chamados de ruído eletroquímico (REL) ([FOFANO; JAMBO, 2007](#)). Alguns tipos de corrosão, como a localizada, são dificilmente detectadas usando as técnicas eletroquímicas tradicionais, no entanto, a análise do ruído eletroquímico possibilita a sua identificação e monitoração ([RIOS et al., 2013](#)). Conhecer o tipo de corrosão acometida no metal possibilita o planejamento e aplicação de soluções mais efetivas para o tratamento e prevenção das áreas afetadas. Um exemplo é a escolha do melhor material inibidor, podendo assim aumentar a sua eficiência, fornecendo maior proteção ao material ([BARR; GREENFIELD; PIERRARD, 2001](#)).

Além da detecção dos tipos de corrosão, os sinais de REL têm sido utilizados no monitoramento de processos corrosivos por muitos anos. Entretanto, segundo [Al-Mazeedi e Cottis \(2004\)](#) somente na última década que as verdadeiras capacidades da técnica, aliada a métodos de extração de características úteis a partir de dados coletados, têm se tornado mais claras.

O agente causador da corrosão está em geral na forma líquida, mas também pode estar na forma gasosa ou sólida, podendo a corrosão ocorrer em meios aquosos (incluem todos os tipos de água que podem conter concentrações de outras substâncias) e não-aquosos (gases, líquidos orgânicos e metais líquidos). Os agentes corrosivos de metais são substâncias que, por ação química, causam danos graves no contato com o tecido vivo ou danificam materiais, causando falhas em sua estrutura e comprometendo sua utilidade ([JAVAHERDASHTI; NWAHOA; TAN, 2013](#)). As substâncias corrosivas incluem

ácidos, anidridos, álcalis, sais halogênicos, haletos orgânicos e outras substâncias que são amplamente utilizadas. O ácido sulfúrico, por exemplo, é utilizado nos processos químicos da fabricação de baterias automotivas. O hidróxido de sódio é outro material corrosivo que é usado na purificação de produtos petrolíferos e na fabricação de sabão, celulose e papel ([ALLEGRI, 2012](#)). Na maioria das indústrias, os sensores eletroquímicos podem ser usados para a detecção de substâncias tóxicas e corrosivas e seu funcionamento se baseia em reações espontâneas de oxidação e redução. Os sinais elétricos provenientes desse processo estão relacionados com o tipo de substância que se deseja detectar e a sua concentração no ambiente ([FARRINGTON; JAGOTA; SLATER, 1994](#); [MURRAY, 1980](#); [PAIXÃO; BERTOTTI, 2009](#)).

1.1 Descrição do Problema

A monitoração é a parte principal de qualquer programa de controle de corrosão. É a partir dela que se toma conhecimento das variações operacionais e suas consequências na integridade dos equipamentos, que se determinam as características quantitativas (como a taxa de corrosão) e qualitativas (como o tipo de corrosão) do processo corrosivo e dela partem todas as ações corretivas dos processos corrosivos ([COX, 2014](#)).

Na indústria, a monitoração da corrosão pode ser realizada por meio de cupons de prova. Esses instrumentos são instalados nas condições operacionais do meio em que o metal está inserido no processo, analisando assim, a ação corrosiva em sua superfície. A desvantagem desse método é que ele não permite avaliação do processo corrosivo em tempo real, sendo necessário realizar paradas para avaliação, manutenção e troca dos cupons ([KANE, 2007](#)).

Para determinação do tipo de corrosão e suas causas, pode ser feita a caracterização das amostras por meio de análises eletroquímicas, utilizando instrumentos específicos. Apesar de fornecer informações importantes a respeito da degradação do metal, esse método muitas vezes exige a realização de coleta de materiais como resíduos e fluidos presentes no meio. Esse método também requer investimento financeiro na construção de laboratórios e aquisição dos instrumentos utilizados ([COX, 2014](#)).

As principais técnicas de análise empregadas na monitoração da corrosão são baseadas principalmente no uso de cupons de perda de massa, sondas de resistência elétrica e métodos de polarização linear ([COX; JONG; SWENSEN, 2012](#)). Pelo fato de essas técnicas estarem bem estabelecidas, criou-se o paradigma de que essas sejam as ferramentas mais eficientes empregadas na indústria, o que leva ao investimento em desenvolvimento de instrumentos e equipamentos para este fim, principalmente os destinados às indústrias de petróleo e gás. Entretanto, as tecnologias desenvolvidas destinam-se principalmente à avaliação da corrosão uniforme sobre a superfície do aço carbono ([COX, 2014](#)).

Em consequência disso, sondas, cupons de provas e sensores são instalados na planta industrial na expectativa de que danos sejam detectados. Consequentemente, o foco da monitoração torna-se na indicação de quanto dano já foi sustentado, em vez de preveni-lo. Além disso, estudos indicam que 70% da corrosão acometida em plantas de processo são do tipo localizada, e a maioria dos equipamentos convencionais de instrumentação são incapazes de detectá-la (COX, 2014). Dessa forma, outras técnicas como o ruído eletroquímico, foram introduzidas a fim de suprir essa deficiência na monitoração da corrosão. Embora o REL seja uma das mais poderosas ferramentas desenvolvidas para essa tarefa, seu estudo e aplicação são teorias que ainda não estão completamente estabelecidas, sendo necessário a realização de estudos que comprovem cada vez mais a sua eficácia, viabilidade e confiabilidade (LOTO, 2012).

1.2 Motivação

A corrosão é um problema que atinge diversos setores da vida moderna, desde sistemas do ramo industrial como monumentos históricos. Tal fato, desencadeia uma série de prejuízos econômicos, ambientais e coloca em risco a vida humana.

Em relação aos prejuízos do setor econômico, a corrosão pode ser a principal fonte de custos não planejados. Estima-se que no Brasil o custo anual devido às consequências da corrosão chegou a aproximadamente 15 bilhões de dólares em 2012. Se as medidas de prevenção fossem adotadas poderia se economizar cerca de 1% do PIB brasileiro (COELHO, 2012). Estima-se que o custo global causado pela corrosão seja em torno de 2,5 trilhões de dólares, o que corresponde a 3,4% do PIB mundial (KOCH et al., 2016). Dessa forma, é de grande interesse das indústrias e da sociedade, que os prejuízos causados por processos corrosivos sejam prevenidos através do estudo, da inspeção e da monitoração desse processo de degradação.

Apesar de sua descoberta ter sido realizada há mais de 30 anos, um método ótimo de análise dos sinais de REL ainda não foi totalmente estabelecido (COTTIS; HOMBORG; MOL, 2015). Em se tratando de análises envolvendo o aprendizado de máquina, até o conhecimento da autora, poucos trabalhos foram publicados destacando-se as obras de Jian et al. (2013) e Hou et al. (2016). Em relação à identificação automática de agentes corrosivos pelo REL, não foram constatados trabalhos semelhantes a este. Tal fato indica a necessidade de cada vez mais realizar pesquisas com o objetivo de preencher as lacunas relacionadas à capacidade do REL de fornecer informações úteis no estudo da corrosão.

1.3 Hipótese

Diferente de outras abordagens que utilizam informações oriundas de técnicas eletroquímicas, a hipótese principal deste trabalho é mostrar que extraindo informações de forma apropriada somente dos sinais de REL e utilizando técnicas de aprendizado de máquina, que podem capturar informações mais complexas dos dados do que simples modelos, é possível realizar uma identificação adequada dos sistemas corrosivos, tornando-o uma ferramenta útil na prevenção e monitoração da corrosão.

1.4 Objetivos do trabalho

Nessa seção são descritos o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

1.4.1 Objetivo Geral

A fim de realizar contribuições no campo da monitoração da corrosão, o objetivo desse trabalho é analisar métodos computacionais capazes de detectar a ocorrência da passivação e de alguns diferentes tipos de corrosão localizada em superfície metálica, como o pite (*pitting*), frestas (*crevice*) e intragranular (*watermark*), bem como realizar a detecção de diferentes tipos de agentes corrosivos através do REL.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Realizar um estudo da natureza do Ruído Eletroquímico bem como os processos corrosivos envolvidos e suas peculiaridades;
- Utilizar diferentes técnicas de processamento de sinais para determinar características relevantes do REL;
- Avaliar as características selecionadas utilizando diferentes algoritmos de classificação.

1.5 Estrutura da Dissertação

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

- No Capítulo 2 são descritos conceitos relacionados ao processo corrosivo como os tipos de corrosão e agentes corrosivos, destacando sua aplicação no meio industrial. Também são descritos os principais trabalhos relacionados a este.
- No Capítulo 3 é apresentado o conceito de REL bem como as técnicas empregadas na análise desses sinais.

- No Capítulo 4 são apresentadas as técnicas de classificação, descrevendo seu funcionamento bem como os parâmetros a serem calibrados para cada classificador.
- No Capítulo 5 são descritos os materiais utilizados, bem como os experimentos relacionados à etapa de coleta de dados e extração de características dos dados de REL.
- No Capítulo 6 são apresentados os resultados das classificação do tipo de corrosão, e também de agentes corrosivos. Os resultados foram avaliados e discutidos comparando diferentes métodos de análise de REL.
- Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e ideias para trabalhos futuros.

2 Corrosão, Substâncias Corrosivas e Trabalhos Relacionados

A corrosão é um processo espontâneo caracterizado por reações químicas ou eletroquímicas (oxidação e redução) que ocorrem na superfície de materiais sólidos e que envolvem a transferência de elétrons de uma substância para outra. Conforme o conceito em termos de elétrons, a oxidação é a reação que implica em perda de carga subatômica negativa por uma espécie química, e a redução no ganho. Como em uma transformação química o número de elétrons se mantém constante, as reações de oxidação e redução acontecem simultaneamente (GENTIL, 2003).

O monitoramento da corrosão pode ocorrer através de três métodos (FOFANO; JAMBO, 2007), sendo eles: analíticos, ensaios não destrutivos e métodos corrosionais (eletroquímico e não eletroquímico). Os métodos analíticos se baseiam na medição da concentração de íons ou de outras substâncias que estão associadas à corrosão e essas medidas são realizadas em laboratório através de amostras colhidas nas unidades industriais. Nos métodos de ensaios não destrutivos, algumas variáveis afetadas pela corrosão são medidas a fim de identificar o seu comportamento. Esses métodos podem indicar perda de espessura ou outros danos oriundos da ação corrosiva. Os métodos corrosionais são divididos em eletroquímicos e não eletroquímicos. Estes se baseiam na perda de massa de corpos de prova apropriadamente projetados, que podem indicar a taxa de corrosão do sistema estudado. Os métodos eletroquímicos baseiam-se em medidas eletroquímicas que podem ser tomadas diretamente no fluido de processo. Podem ser medições de potencial realizadas por eletrodos com o intuito de se verificar o potencial de eletrodo do metal no meio. As extrapolações das retas de Tafel por meio de técnicas de polarização anódica e catódica possibilitam o desenvolvimento de um método gráfico que permite o cálculo da taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003). Outro método eletroquímico é a amperometria de resistência nula, no qual a utilização de amperímetros de baixa impedância permite a avaliação em tempo real das correntes envolvidas nos processos corrosivos (FOFANO; JAMBO, 2007; WOLYNEC, 2003).

Uma série de problemas de corrosão são encontrados na indústria devido o resultado da combinação de materiais, ambientes e condições de serviço. A corrosão pode não ter um efeito imediato sobre um material, mas ao longo de sua vida útil afeta a resistência, o desempenho mecânico, a aparência física e pode causar problemas a longo prazo (GENTIL, 2003). Para selecionar materiais adequados, é importante compreender a natureza, os tipos e os métodos de prevenção da corrosão. A familiaridade com os diversos tipos de corrosão é um requisito importante para evitar ou diminuir seus impactos, selecionando os melhores

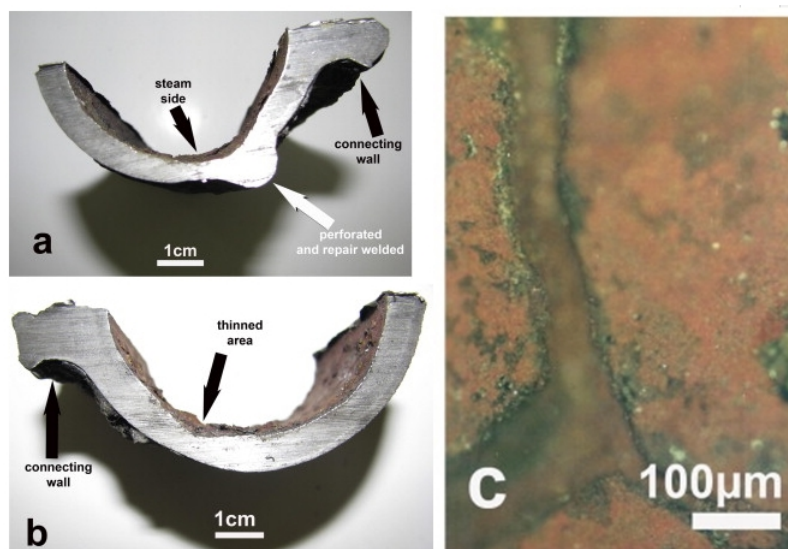
métodos de tratamento e proteção de superfícies expostas.

A corrosão pode ser classificada em três grandes grupos: corrosão uniforme, corrosão localizada e corrosão galvânica (WOLYNEC, 2003). Esta última, que compreende em um processo eletroquímico no qual dois metais diferentes conectados eletricamente são imersos em uma solução de mesmo eletrólito, não será abordada neste trabalho.

2.1 Corrosão Uniforme

A corrosão uniforme é o desgaste uniforme de um metal sem qualquer ataque localizado. A corrosão não adentra profundamente no interior da estrutura do metal. O exemplo mais familiar é a ferrugem sobre a superfície de um metal exposto, como da Figura 1. Ambientes mais comuns que favorecem o ataque da corrosão uniforme: atmosfera, ácidos (HCl , HCO_4 , H_3PO_4), água de produção contendo sulfeto de hidrogênio, água salgada, atmosfera industrial, hidrocarbonetos contendo sulfureto de hidrogênio úmido (AHMAD, 2006).

Figura 1 – Corrosão uniforme em um tubo de água metálico mostrado em a) e b), e em c) têm-se a vista de sua superfície por meio de um microscópio ótico.



Fonte: Dorri e Harandizadeh (2012)

Na corrosão atmosférica, que também exemplifica a corrosão uniforme, está presente uma camada muito fina de eletrólito. Comparada à corrosão em meio aquoso são observadas as seguintes diferenças: em uma superfície metálica exposta à atmosfera apenas uma quantidade limitada de água e íons dissolvidos estão presentes, enquanto que o acesso ao oxigênio presente no ar é ilimitado. Ao contrário da corrosão aquosa, tais condições

podem atuar criando uma barreira entre a superfície do metal e o ambiente, dificultando ou impedindo a degradação extrema das estruturas metálicas ([AHMAD, 2006](#)).

2.2 Corrosão Localizada

A corrosão localizada é a degradação de pontos específicos da superfície metálica causada por condições ambientais adversas. As formas comuns de corrosão localizada incluem a formação de covas (*pitting*) ou de frestas (*crevice*) na superfície do metal, ou ainda o aparecimento de trincas (*watermark*) ao longo dos contornos de grãos da estrutura metalúrgica do material (corrosão intergranular). O processo de corrosão localizada pode ser dividido em uma sequência de etapas ([FRANKEL; SRIDHAR, 2008](#); [MARCUS, 2011](#)):

- iniciação, causada pela quebra do filme passivo, que são finas (escala nanométrica) camadas de óxido que se formam naturalmente na superfície do metal, protegendo-a da degradação.
- o crescimento metaestável de pequenos *pits* (cavidades na superfície do metal). Metaestável neste contexto indica que muitos *pits* nesta fase crescem até um determinado tamanho;
- Crescimento estável dos *pits*, que podem se espalhar pela superfície ou pela estrutura interna do metal, evoluindo para outras formas de corrosão;
- E finalmente, se as condições o permitirem, repassivação (reconstrução do filme passivo) ou cessação de ataque.

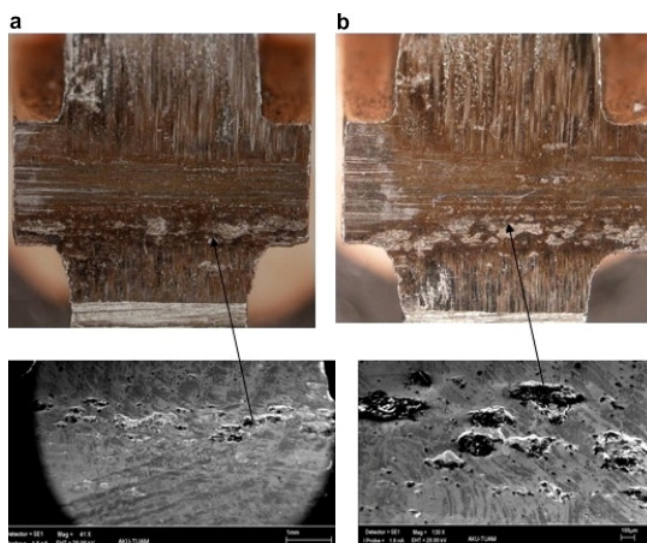
Apesar dos avanços das pesquisas nos últimos anos, o entendimento fundamental e a previsão da corrosão localizada ainda é um problema difícil por diversas razões ([MARCUS, 2011](#)). Em primeiro lugar, os eventos ocorrem em uma escala muito pequena, com nanômetros de espessura de filme passivo e de área afetada, dificultando sua observação. Imediatamente após a iniciação, a taxa de crescimento dos *pits* pode ser extremamente alta, o que retrata um comportamento dinâmico nas mudanças químicas e estruturais da superfície do metal. Além disso, os eventos de iniciação são relativamente difíceis de detectar e de natureza estocástica. Como resultado, não é possível prever exatamente quando e onde a falha ocorrerá, o que torna extremamente difícil a observação de alta resolução dos eventos de iniciação. Por fim, a evolução da corrosão localizada depende das propriedades intrínsecas do filme superficial, tais como a atividade catalítica (grandeza relacionada ao aumento da velocidade de uma reação química), que não são processos bem compreendidos, são difíceis de medir e mudam rapidamente à medida que o processo evolui ([FERNANDES; KUBOTA; NETO, 2001](#); [FRANKEL; SRIDHAR, 2008](#); [MARCUS, 2011](#); [RIOS et al., 2013](#)) .

Nos tópicos a seguir serão descritos os tipos de corrosão localizada abordados nesse trabalho.

2.2.1 Corrosão por *Pitting*

Muitas ligas metálicas utilizadas em processos de engenharia, tais como aços inoxidáveis e ligas de alumínio, são úteis devido à presença de filmes passivos, que são finas (escala nanométrica) camadas de óxido que se formam naturalmente na superfície do metal, reduzindo muito sua taxa de corrosão. Tais películas passivas, no entanto, são frequentemente susceptíveis a uma quebra localizada, resultando numa dissolução acelerada e possibilitando a ação corrosiva localizada (SEDRIKS, 1996). A corrosão por *pitting* é uma forma de corrosão localizada em pequenas áreas de uma superfície metálica que leva à formação de cavidades ou poços, entretanto, a maior parte da superfície permanece sem ser afetada. Os metais que formam filmes passivos, tais como alumínio, são mais suscetíveis a esta forma de corrosão (AHMAD, 2006). Um exemplo pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Corrosão por *pitting* nos dentes de uma engrenagem sujeita a dois valores de torque diferentes: a) 183,4 N.m e b) 239,3 N.m



Fonte: Duzcukoglua e Imrekb (2008)

É a forma mais insidiosa de corrosão, causando falhas por penetração na estrutura do metal com apenas uma pequena perda de massa percentual de toda a estrutura. É um tipo principal de falha na indústria de processos químicos e quando detectada, toda a estrutura ou equipamento comprometidos devem ser trocados. Íons, tais como cloreto e iodeto, em altas concentrações tendem a causar corrosão por *pitting*, assim como os íons de tiossulfato e íons metálicos oxidantes com cloreto (AHMAD, 2006; FONTANA, 1985; FRANKEL; SRIDHAR, 2008). É possível prevenir a ação da corrosão por *pitting* utilizando

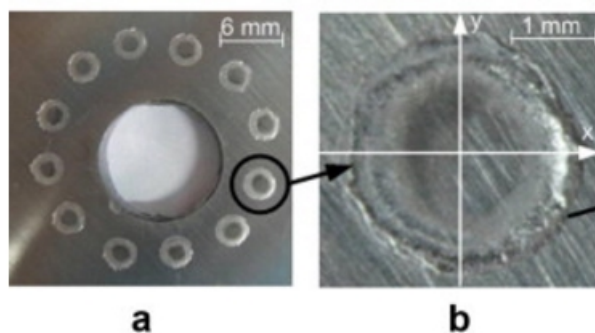
ligas com elementos adequados, concebidos para minimizar a suscetibilidade à formação de covas, mantendo uma superfície uniforme através de limpeza adequada, tratamento térmico e acabamento superficial, reduzindo a concentração de espécies agressivas no meio de teste e utilizando inibidores para minimizar o efeito corrosivo (AHMAD, 2006).

2.2.2 Corrosão por Frestas (*Crevice*)

A *crevice* é um tipo de corrosão localizada que acomete a superfície de metais, principalmente os que possuem algum tipo de proteção como o aço inoxidável, devido à exposição a ambientes corrosivos (SEDRIS, 1996). É uma das formas mais frequentes de corrosão localizada e também uma das mais nocivas. A *crevice* acomete ligas metálicas que normalmente apresentam resistência à corrosão e também ocorre em áreas que não são imediatamente visíveis. Portanto, esse fenômeno pode levar à falha repentina de estruturas e equipamentos utilizados em vários processos industriais.

Fendas ou falhas na superfície metálica criam condições químicas ambientais diferentes do restante da superfície livremente exposta e, portanto, são facilitadoras ao desenvolvimento da *crevice*. Esse ambiente criado mantém a umidade, acumula poluentes e concentra produtos de corrosão. Um exemplo pode ser observado na Figura 3. As principais causas do desenvolvimento da *crevice* são: a geometria da estrutura (chapas rebitadas, peças soldadas, juntas roscadas), contato do metal com sólidos não metálicos (como plásticos, borracha, vidro) e depósitos de areia, sujeira ou produtos de corrosão permeáveis na superfície do metal (FONTANA, 1985; RASHIDI; ALAVI-SOLTANI; ASMATULU, 2007).

Figura 3 – *Crevice* sobre a superfície de uma amostra de aço inoxidável. Em a) têm-se a superfície em contato com arruelas plásticas e em b) uma vista aproximada da superfície degradada.



Fonte: Cai et al. (2010)

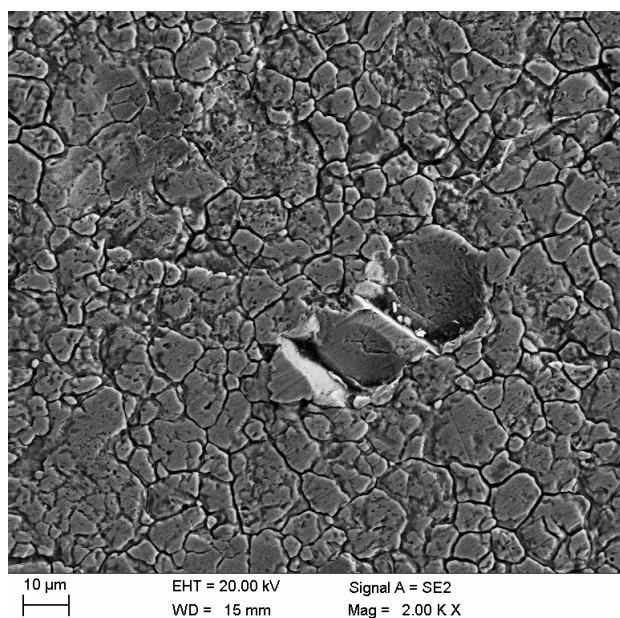
Para prevenir o ataque da *crevice* recomenda-se: utilizar juntas soldadas ao invés de juntas com rosca ou rebitadas, selar fendas usando materiais não-corrosivos, minimizar

o contato entre metais e plástico, tecidos e vidros, em áreas críticas usar sobreposições de solda com liga altamente resistente à corrosão, usar ligas resistentes, como o titânio, aplicar a proteção catódica aos aços inoxidáveis, remover depósitos de tempos em tempos e tomar precauções contra a corrosão microbiana, que cria fendas e danifica aços inoxidáveis com baixo teor de molibdênio (*Mo*) (AHMAD, 2006).

2.2.3 Corrosão Intergranular (Watermark)

A corrosão *watermark* refere-se a degradação preferencial ao longo dos limites de grão da estrutura metálica, resultando na perda de força e ductilidade (AHMAD, 2006). Grãos são cristais microscópicos que constituem a estrutura de metais e ligas. Por analogia, eles são como os grãos de areia que constituem um arenito. O ataque localizado nos limites do grão causa mais perda de força do que se o mesmo ataque fosse uniformemente distribuído em toda a superfície do metal (MARCUS, 2011). O *watermark* é utilizado para descrever a aparência da superfície do metal sujeita a esse tipo de corrosão. Um exemplo pode ser observado na Figura 4, que mostra a superfície do aço degradada e observada por meio de um microscópio eletrônico.

Figura 4 – Corrosão *watermark* na superfície do aço X5CrNi18-8 imerso em solução de cloreto de sódio.



Fonte: Ozgowicz, Kurc-Lisiecka e Grajcar (2012).

À medida que a corrosão avança ao longo dos limites de grão, eles tornam-se mais fracos, particularmente nos limites de fronteira e, eventualmente, se desintegram. Todos os metais e ligas são unidos por limites de grão, dessa forma, o estudo e desenvolvimento

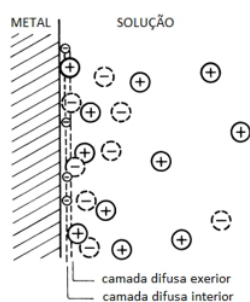
de técnicas de proteção da corrosão *watermark* é de grande importância para a indústria (FRANKEL; SRIDHAR, 2008; SEDRIKS, 1996). Atualmente as principais formas de prevenção da corrosão *watermark* é selecionar aços estáveis para sistemas de tubulação, como AISI 321 e 347, eliminar os defeitos de soldagem, tanto quanto possível, adotando técnicas adequadas e usar aço inoxidável ferrítico, sempre que possível (AHMAD, 2006; MARCUS, 2011).

2.3 Passivação

A passivação é um termo utilizado para descrever o estado passivo ao processo de corrosão em que o metal se encontra e é decorrente da formação de uma fina película de óxido estável e aderente à sua superfície (GENTIL, 2003).

Geralmente a ocorrência de passivação causa um aumento na amplitude dos sinais de REL do potencial, devido o comportamento da dupla camada elétrica (COTTIS, 2001). Quando um metal está exposto dentro de um eletrólito, uma dupla camada elétrica é formada na interface da solução-metal. É geralmente aceito que a dupla camada elétrica é composta por uma camada difusa exterior e uma interior. Na Figura 5 os círculos maiores representam os íons em maior concentração dissolvidos na solução e os círculos tracejados representam os íons ausentes na solução. Os pequenos círculos localizados no plano interior da dupla camada elétrica representam excesso de íons adsorvidos naquela região (SHREIR, 1982).

Figura 5 – Esquema representativo detalhado da dupla camada elétrica.



Fonte: adaptado de Shreir (1982).

Quando a corrosão ocorre, a dupla camada elétrica é dissociada através da transferência de íons da sua interface com a superfície do metal, causando uma diminuição do potencial medido.

Quando a passivação ocorre, a dupla camada elétrica pode ser comparada a uma heterojunção pn ¹ presente nos materiais semicondutores e ocorre um aumento no potencial medido. Isso acontece porque há a formação de uma barreira de potencial gerada pelo excesso de hidróxido de ferro III na interface do aço por exemplo, formando um filme protetor e tornando-o mais resistente à corrosão (SHREIR, 1982).

2.4 Substâncias Corrosivas

A indústria química participa ativamente de quase todas as cadeias de produção, tais como: serviços, tecnologia, agricultura, indústria da construção, naval, aeroespacial, médica, farmacêutica, dentre outras. Os setores químicos e petroquímicos possuem papéis de destaque no desenvolvimento de diversas atividades econômicas (ALLEGRI, 2012).

Em todo esse contexto, estão incluídos os produtos classificados por suas características físicas e químicas como “Produtos Perigosos”. São assim denominados em razão da severidade e do potencial de danos que podem causar à segurança e saúde da população, ao meio ambiente e ao patrimônio, quando envolvidos em acidentes com perda de contenção de produto e liberação para o meio (ALLEGRI, 2012).

Substâncias corrosivas enquadram-se na categoria de “Produtos Perigosos” e podem causar severas queimaduras quando em contato com tecidos vivos. Podem existir no estado sólido ou líquido. Também causam corrosão ao aço. Basicamente, existem dois principais grupos de materiais que apresentam essas propriedades, e são conhecidos por ácidos e bases. Como exemplo de produtos desta classe, pode-se citar entre o ácido sulfúrico, e, entre as bases o hidróxido de sódio (soda cáustica) e hidróxido de potássio (ALLEGRI, 2012). Além destas substâncias, destaca-se também os cloretos (de sódio, de potássio e de ferro), utilizados neste trabalho.

Algumas substâncias corrosivas liberam, mesmo na temperatura ambiente, vapores irritantes e tóxicos. Outras reagem com a maioria dos metais gerando hidrogênio que é um gás inflamável, acarretando assim um risco adicional (ALLEGRI, 2012).

Devido aos impactos que tais substâncias podem causar tanto na saúde humana quanto nas estruturas e equipamentos industriais, o desenvolvimento de técnicas para identificação e monitoração de agentes corrosivos mostra-se útil.

¹ é uma junção formada por dois materiais semicondutores cuja zona de transição possui duas regiões: uma com condutividade elétrica dominada por portadores de carga tipo-n (negativa) e outra com condutividade dominada por portadores de carga tipo-p (positiva).

2.5 Trabalhos Relacionados

A seguir serão descritos alguns trabalhos relacionados ao estudo do Ruído Eletroquímico com o foco em abordagens utilizando ferramentas de processamento de sinais.

2.5.1 Trabalho de [Al-Mazeedi e Cottis \(2004\)](#)

No trabalho de Al-Mazeedi e Cottis (2004) é proposto um método de estimação da taxa de corrosão e da identificação do tipo de corrosão utilizando o conceito de Resistência ao Ruído Eletroquímico (R_n) em comparação à Resistência de Polarização (R_p) obtida pela técnica eletroquímica de Resistência de Polarização Linear (LPR). Além disso, outros parâmetros foram propostos para a identificação da corrosão localizada ([AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004](#)). A partir de um conjunto de dados de REL medidos durante 1000 horas foi observado que a corrente possui o comportamento de um processo de Poisson (*Shot Noise*), pois a quantidade de carga medida durante um intervalo de amostragem forma uma amostra com distribuição binomial.

Aplicando essa teoria puderam-se obter três parâmetros: a corrente média de corrosão (I_{corr}), a carga média (q) e a frequência de eventos (f_n), de forma que esses parâmetros se relacionam. A corrente média de corrosão descreve a taxa média de corrosão, que é a relação entre a perda de massa da amostra em um determinado intervalo de tempo. A frequência de eventos é um parâmetro que indica a localização de ocorrência da corrosão. Valores altos de f_n indicam degradação em toda a superfície da amostra, caracterizando a corrosão uniforme. Por sua vez, valores baixos de f_n indicam degradação em pontos específicos da amostra, caracterizando a corrosão localizada. As informações obtidas por meio desses parâmetros descritos foram comparadas com aproximações estatísticas dos sinais de ruído eletroquímico para avaliar sua capacidade de indicar a taxa e especialmente o tipo de corrosão sobre a superfície do metal ([AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004](#)).

Para o desenvolvimento do seu trabalho foi utilizado o aço carbono em dois sistemas diferentes. Um sistema utilizou o aço imerso em soluções de diferentes concentrações de nitrito e cloreto e o outro usou o aço imerso em solução de cloreto de sódio e gás carbônico, utilizando tioacetamida como inibidor. Os dados foram coletados por meio de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo utilizado o eletrodo de calomelano saturado como referência. Sendo assim, foram obtidas 3500 amostras de 1024 segundos, totalizando 1000 horas de coleta dos dados de ruído tanto do potencial quanto da corrente.

Os resultados da taxa de corrosão foram obtidos por meio da informação da corrente de corrosão e a classificação dos tipos de corrosão foi obtida por meio da função de probabilidade cumulativa da carga média e da frequência de eventos. Sendo que esta proporcionou uma boa separação da corrosão localizada dos demais tipos, e a carga média permitiu fazer a separação entre corrosão e passivação ([AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004](#)).

Quando a resistência ao ruído eletroquímico é analisada em função da frequência de eventos, baixos valores de f_n indicam corrosão por *pitting*, altos valores de R_n e f_n indicam passivação e altos valores de f_n e baixos valores de R_n indicam corrosão generalizada, que é a degradação uniforme da superfície metálica. Dessa forma, em seu trabalho concluiu-se que a resistência ao ruído eletroquímico, a frequência dos eventos e a carga média são atributos do ruído eletroquímico que proporcionam a distinção entre a taxa e os tipos de corrosão, especialmente se forem analisados simultaneamente (AL-MAZEEDI; COTTIS, 2004).

2.5.2 Trabalho de Kim (2007)

Em 2007, Jong Jip Kim utilizou a transformada Wavelet do REL da corrente como ferramenta na análise do crescimento de *pitting* sobre a superfície do aço inoxidável superduplex exposto à solução de Cloreto de Sódio ($NaCl$).

O material utilizado para o desenvolvimento do seu trabalho consistiu no aço inoxidável superduplex na forma de eletrodos cilíndricos com 12 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Os eletrodos foram mantidos imersos em água pura por 4 horas a uma temperatura de 1130°C e em seguida imersos em solução de $NaCl$ na concentração de 1g/L a 0°C. Os dados de ruído eletroquímico da corrente foram medidos a uma frequência de amostragem igual a 10Hz utilizando um potenciostato. Para análise dos dados utilizou-se nesse caso, a Wavelet de Daubechies de ordem 4 (db4)(KIM, 2007).

A partir da análise de wavelet do REL da corrente, concluiu-se que a contribuição em energia dos coeficientes de aproximação e dos coeficientes detalhe depende do tipo de corrosão sobre a superfície do metal. A contribuição em energia dos coeficientes detalhe decresce na seguinte ordem: corrosão generalizada, *pitting* metaestável, *pitting* estável. Por outro lado, a contribuição em energia dos coeficientes de aproximação é menor no caso da ocorrência de corrosão generalizada do que no caso da ocorrência de *pitting* metaestável. No caso da transição entre *pitting* metaestável e *pitting* estável, a contribuição em energia desses coeficientes aumenta. Dessa forma, em seu trabalho foi possível identificar a evolução dos tipos de corrosão sobre a superfície do aço: corrosão generalizada, *pitting* metaestável e *pitting* estável, de forma que cada tipo identificado está relacionado com a distribuição de energia obtida por meio da transformada wavelet (KIM, 2007).

2.5.3 Trabalho de Rios et al. (2013)

Rios et al. (2013) apresenta a transformada wavelet como uma ferramenta alternativa para a interpretação dos dados de REL provenientes da ação corrosiva sobre a superfície do aço carbono. No geral, a interpretação do REL utilizando a transformada wavelet se dá por meio dos gráficos de distribuição de energia. Nesse caso especificamente,

considerando dados provenientes de processos corrosivos, é possível diferenciar qualitativamente e quantitativamente dois ou mais diferentes tipos de corrosão, que podem estar presentes simultaneamente em um mesmo sistema. Em seu trabalho, a transformada wavelet dos dados de REL da corrente foram utilizados para verificar a evolução dos tipos de corrosão presentes na superfície do aço carbono imerso em solução de água do mar artificial.

Foram utilizados dois eletrodos de aço carbono AISI 1020 com área exposta de $0,5 \text{ mm}^2$ separados a uma distância fixa de 1 cm, e aquecidos a 900°C durante 60 minutos. Em seguida os eletrodos foram imersos à solução de água do mar artificial até que a temperatura se estabilizasse em 25°C . Os dados de tensão e corrente foram medidos utilizando um potenciostato e uma frequência de amostragem igual a 63 Hz. Os sinais da corrente foram selecionados para serem analisados utilizando a transformada wavelet de Daubechies “db4” em oito níveis de decomposição. Os resultados foram obtidos analisando as contribuições de energia dos coeficientes obtidos em cada nível de decomposição em relação ao sinal original. Também foram realizadas imagens da superfície do aço utilizando um microscópio óptico a fim de validar os resultados obtidos pela transformada (RIOS et al., 2013).

Em seu trabalho foi observado que durante a primeira hora (3600 s) de imersão do metal na solução observou-se um aumento considerável da contribuição de energia dos coeficientes detalhe dos níveis de decomposição de 6 a 8, o que indica a predominância da corrosão localizada sobre a superfície do aço conforme as imagens de microscopia óptica. Entre 4480 s e 7200 s observou-se que a contribuição em energia desses coeficientes começou a diminuir, indicando a mudança de um tipo de corrosão para outro. Conforme observado nas imagens de microscopia, nesse instante encerraram-se os processos de ataques pontuais na superfície do metal, predominando após $5,2 \times 10^4 \text{ s}$ a corrosão generalizada, registrando um aumento significativo na contribuição de energia dos coeficientes detalhe nos níveis de decomposição de 1 a 4. Dessa forma, Rios et al. (2013) deduziram que inicialmente houve a formação de *pitting* na superfície do aço, seguido da formação de grãos e por último da corrosão generalizada. Os valores de distribuição de energia dos coeficientes nesse caso, podem ser utilizados para identificar esses três tipos de corrosão, fornecendo uma análise qualitativa e quantitativa dos processos corrosivos acometidos na superfície de aço carbono imerso em solução de água do mar artificial (RIOS et al., 2013).

2.5.4 Trabalhos de Xia et al. (2012) e Moshrefi, Mahjani e Jafarian (2014)

Já no trabalho de Xia et al. (2012) foram utilizados o sinal de REL de tensão associado a conceitos da teoria do caos para distinguir os tipos de corrosão. Os resultados mostraram que uma dimensão de correlação alta está associada à ocorrência de corrosão localizada, enquanto a ocorrência de passivação está associada à baixa dimensão de correla-

ção. Um resultado semelhante é obtido em [Moshrefi, Mahjani e Jafarian \(2014\)](#) utilizando ferramentas da transformada wavelet e da entropia para a extração de características do sinal de ruído eletroquímico. Em seu trabalho, foi utilizado o aço inoxidável imerso em soluções 3,5% de $NaCl$ e 0,1% de $NaOH$ (hidróxido de sódio) e os resultados apontaram que o valor da entropia para cristais de altas frequências decai a uma taxa de 1,5 para a ocorrência de *pitting*, enquanto na passivação o valor da entropia oscila entre 3,5 e 4,5 ([MOSHREFI; MAHJANI; JAFARIAN, 2014](#)).

2.5.5 Trabalho de [Jian et al. \(2013\)](#)

Em 2013, Jian et al. usaram em seu trabalho a extração de características dos sinais de REL associada à utilização de Redes Neurais Artificiais para realizar a classificação automática dos tipos de corrosão que ocorrem sobre a superfície do aço inoxidável. Sua base de dados continha 7 medidas dos sinais do REL de potencial e de corrente do aço inoxidável 304 imerso em diferentes soluções de cloreto de ferro III ($FeCl_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio ($NaOH$) e hidróxido de potássio (KOH) com diferentes concentrações. Para cada solução, os sinais de tensão e corrente foram medidos por 72 horas. Com um intervalo de amostragem de 0,5 s, foram utilizadas amostras de 1024 pontos para extração de 10 características, sendo as 7 primeiras obtidas por meio da transformada wavelet e as restantes são os coeficientes obtidos utilizando a teoria do *Shot Noise*.

Foram selecionadas 100 amostras de cada classe, sendo que 80 foram utilizadas para a fase de treino/validação e 20 para teste. Os vetores de características foram normalizados no intervalo de 0 a 1 e inseridos na entrada de uma rede neural artificial do tipo *backpropagation* com 9 neurônios na camada oculta e as classes avaliadas por [Jian et al. \(2013\)](#) foram: corrosão por *pitting*, corrosão uniforme e passivação. Os resultados mostraram que foi possível realizar a classificação dos três tipos de corrosão com uma acurácia de 99,7%. As características também foram utilizadas para o treinamento de um SVM (*Support Vector Machine*) com kernel do tipo RBF (*radial basis function*) obtendo uma acurácia igual a 100%. Sendo assim, apesar dos autores terem utilizado características derivadas do método do *Shot Noise*, demonstrou-se que atributos extraídos dos sinais de REL podem ser úteis na classificação de diferentes tipos de corrosão ([JIAN et al., 2013](#)).

2.5.6 Trabalho de [Hou et al. \(2016\)](#)

[Hou et al. \(2016\)](#) propuseram um esquema automatizado de monitoramento de sistemas de corrosão em meio aquoso com base na RQA (*Recurrence Quantification Analysis*) dos sinais de ruído eletroquímico. Quatro variáveis de recorrência são utilizadas em um modelo de rede neural para classificar diferentes tipos de corrosão no aço carbono 1030. Em seu trabalho foram utilizadas variáveis derivadas das matrizes de recorrência, como a taxa de recorrência (R), o determinismo (D), a entropia (E) e o comprimento médio

da linha diagonal (L). Nessa abordagem, o sinal de ruído eletroquímico é segmentado em n séries não sobrepostas, contendo cada uma N medições. A partir dessas amostras são calculadas as matrizes de recorrência bem como as suas variáveis (HOU et al., 2016).

Duas amostras de aço carbono retangulares com área de superfície de 1,4 cm x 1,5 cm foram utilizadas, sendo revestidas com resina epóxi, deixando 2,1 cm² da superfície de aço exposta. Foram utilizadas três soluções de teste: cloreto de sódio 0,1 M ($NaCl$), hidrogenocarbonato de sódio 0,5 M ($NaHCO_3$) e uma solução contendo carbonato de hidrogênio sódio 0,45 M e cloreto de sódio 0,1 M. Estas soluções foram utilizadas para estabelecer sistemas uniformes de corrosão, passivação e *pitting*, respectivamente. Todas as soluções foram preparadas com água pura e reagentes analíticos. A medição do ruído eletroquímico (REL) foi realizada com a seguinte configuração: Duas amostras de aço carbono anteriormente mencionadas, idênticas, foram colocadas paralelamente entre si como eletrodos de trabalho, face ao operador. O espaçamento entre eletrodos foi fixado a 2,4 cm (centro a centro). Além disso, utilizou-se um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência. Os sinais de REL da tensão e da corrente foram medidos a uma taxa de amostragem de 2 Hz (HOU et al., 2016).

Foi utilizada uma rede neural artificial do tipo perceptron de múltiplas camadas para realizar a classificação dos dados. A camada de entrada da rede consistia em quatro neurônios e a camada oculta em 8 neurônios. Foram utilizadas funções de ativação sigmoide bipolar (*tansig*) e o algoritmo de Levenberg-Marquardt foi usado para treinar uma rede com uma função de erro de entropia cruzada. Os dados de treinamento (70 amostras da corrosão uniforme, 75 amostras da corrosão por *pitting* e 10 amostras da passivação) foram divididas aleatoriamente entre os conjuntos de dados de treinamento (60% das amostras) e um conjunto de dados de validação e teste, contendo cada um 20% das amostras. Após as fases de treinamento e teste, a acurácia do modelo foi de 93,5% (HOU et al., 2016).

3 Técnicas de Análise de Ruído Eletroquímico

A corrosão é um processo eletroquímico, portanto, é caracterizada pela ocorrência de trocas de elétrons entre a superfície do metal e o meio em que ele se encontra. Conforme o conceito em termos de elétrons, a oxidação é a reação que implica em perda de carga subatômica negativa por uma espécie química (exemplo: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$), e a redução no ganho (exemplo $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$). Como em uma transformação química o número de elétrons se mantém constante, as reações de oxidação e redução acontecem simultaneamente (GENTIL, 2003). As flutuações da corrente e do potencial, em relação ao tempo medidos entre dois eletrodos imersos em solução corrosiva, são chamadas de “ruído da corrente” e “ruído do potencial”, respectivamente. O estudo desses sinais consiste na técnica do ruído eletroquímico (REL), que é definido como a flutuação espontânea e aleatória da tensão ou da corrente, oriundos de reações corrosivas.

A utilização do ruído eletroquímico aplicado a técnicas de monitoração da corrosão teve seus primeiros estudos iniciados na década de 70-80 com o desenvolvimento de tecnologias eletrônicas capazes de filtrar, medir e analisar valores diminutos de sinais elétricos (FOFANO; JAMBO, 2007). O ruído eletroquímico nos estudos de processos corrosivos foi primeiramente descrito por Iverson em 1968, que utilizando soluções de ferricianeto de potássio em metais e ligas, percebeu que metais sujeitos à corrosão produzem vários ânodos pontuais, originando rajadas de íons metálicos. Como essas explosões de íons eram de natureza esporádica, foi detectada a possibilidade de haver flutuações temporárias de carga elétrica na superfície de metais expostos à corrosão (IVERSON, 1968).

Em 1971, Tyagai analisou o ruído eletroquímico e propôs um modelo estatístico geral, levando em consideração o passo limitante da taxa eletroquímica, a adsorção, a difusão e a reação química. A intensidade espectral do ruído e o diagrama de ruído equivalente são obtidos com base no método de Langevin, que descreve o movimento aleatório das partículas suspensas num fluido, resultante da sua colisão com átomos rápidos ou moléculas num determinado potencial (TYAGAI, 1971).

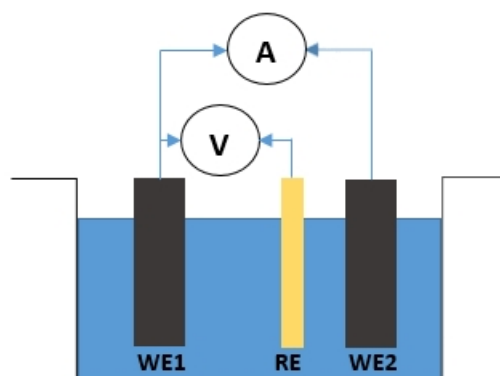
O REL oferece grande potencial no monitoramento da corrosão (GENTIL, 2003). As técnicas eletroquímicas modernas, como a análise do ruído eletroquímico para a avaliação da corrosão generalizada e localizada, por exemplo, têm sido alvo de discussão e interesse no meio acadêmico por apresentar vantagens em relação as técnicas eletroquímicas tradicionais, principalmente por não causar distúrbios ao sistema investigado (WHARTON; WOO; MELLOR, 2002). O método de REL já demonstrou boa relação de resultados quando comparado a outras técnicas eletroquímicas. No estudo da corrosão do aço com

revestimento orgânico, as técnicas de impedância eletroquímica e de ruído eletroquímico foram comparadas e foram obtidos valores altos na correlação dos resultados de ambas as técnicas (MANSFELD; LEE; ZHANG, 1998).

Na avaliação de inibidores, a aplicação do REL tem demonstrado eficiência apresentando a vantagem de se utilizar apenas dois eletrodos do mesmo material, simplificando a instrumentação e os custos para o estudo de fenômenos de corrosão (CZICHOS; SAITO; SMITH, 2011). A manipulação de sinais de ruído eletroquímico da corrente pode ser usada como indicador quando há transição das formas de corrosão, como generalizada, passivação e localizada (MANSFELD; LEE; ZHANG, 1998).

O sinal de corrente pode ser medido utilizando um amperímetro conectado entre dois eletrodos (eletrodos de trabalho - WE) de um mesmo espécime de metal imersos em solução corrosiva. O sinal eletroquímico de tensão, por sua vez, pode ser medido utilizando um voltímetro conectado a um eletrodo do metal e a um eletrodo de referência (RE) (FOFANO; JAMBO, 2007). A Figura 6 mostra um esquema de medição dos sinais de REL.

Figura 6 – Esquema de medição dos sinais de REL



Fonte: o Autor

A técnica de REL permite que outras configurações de medição sejam empregadas, como a utilização de 3 eletrodos de aço idênticos, dispensando o eletrodo de referência. As flutuações de corrente são presumidamente consequência de transporte de massa, enquanto flutuações de potencial são ocasionadas por eventos na superfície dos eletrodos (LEGAT; ZEVNIK, 1993).

Durante a medição dos sinais de ruído eletroquímico alguns problemas como a interferência e o *aliasing* devem ser evitados/tratados. Interferências podem ser originadas de linhas de energia alternada ou pela radiação eletromagnética. Se a interferência apresentar uma amplitude maior que a do ruído que está sendo medido, isso pode sobrecarregar o sistema, vindo a saturar o amplificador. Mesmo que seja reconhecida uma contamina-

ção na medição do REL, esses sinais são difíceis de remover, assim sendo, todo esforço deve ser feito para minimizar a presença de interferências no sistema. As interferências decorrentes de radiação eletromagnética podem ser minimizadas através da proteção dos circuitos, circundando-os com um condutor conectado ao terra (gaiola de Faraday, por exemplo). Para se evitar problemas de *aliasing*, é necessário remover as frequências acima da frequência de Nyquist (frequência de amostragem requerida para a reconstrução adequada do sinal) utilizando-se um filtro passa baixas *anti-aliasing* (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999). Esses problemas de medição do REL podem ser evitados utilizando equipamentos eletrônicos desenvolvidos para realização de experimentos de eletroquímica, como o potenciostato, descrito no Capítulo 5.

3.1 Análise Temporal

A análise temporal consiste em avaliar os sinais de ruído eletroquímico em função do tempo observando a ocorrência de fenômenos transientes (FOFANO; JAMBO, 2007). Apesar da simplicidade, a análise temporal pode induzir a alguns erros e limitações. O número mínimo de amostras deve ser no mínimo igual a dois para cada frequência de ruído estudado. Se os sinais forem amostrados com uma frequência inferior à frequência de Nyquist, não será possível distinguir o sinal de *aliasing* do sinal real, o que torna necessário o uso de filtros *anti-aliasing* antes da amostragem. Outro efeito indesejável é a “quantização” do sinal digital, ou seja, a flutuação do sinal analógico pode ser maior que a resolução dos valores discretos da técnica digital. Este efeito pode ser exemplificado com a digitalização do sinal analógico utilizando uma resolução (número de bits usados para representar cada amostra) muito baixa, gerando uma representação distorcida do sinal original (FOFANO; JAMBO, 2007).

3.2 Análise Estatística

Esse método aplicado à análise de REL baseia-se no estudo das propriedades estatísticas de cada sinal correlacionando-as com eventos corrosivos conhecidos. Assim, o registro no tempo é definido completamente por sua distribuição de valores, geralmente expressa como uma função de probabilidade cumulativa (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999). Por se tratar de um evento aleatório, não é possível prever o valor exato de um sinal de ruído em um determinado instante de tempo e, portanto, eles podem ser descritos apenas por suas propriedades estatísticas ou por seu espectro de potências. As propriedades estatísticas não são alteradas com a ordem na qual os valores aparecem no tempo. Como consequência, essas propriedades perdem muitas informações que estão presentes no registro de tempo, possuindo, portanto, algumas limitações. Além disso, para utilizar os descritores estatísticos mais comuns é necessário que o sinal seja estacionário

(COTTIS, 2001). Sistemas estritamente estacionários requerem que todos os momentos estatísticos sejam independentes do tempo, entretanto, no estudo dos sinais de REL há uma incerteza inerente dos momentos estatísticos superiores devido à natureza dos processos corrosivos. Portanto, usualmente é considerado suficiente que apenas a média e desvio padrão sejam independentes do tempo (COTTIS, 2001).

A seguir são descritas as principais propriedades estatísticas utilizadas na análise de REL bem como seu significado físico. As fórmulas exibidas a seguir são dadas para o ruído de potencial, entretanto são idênticas para o ruído de corrente, basta trocar Ee por I .

3.2.1 Média

Matematicamente, a média \overline{M} de um sinal discreto é definida pela Equação 3.1:

$$\overline{M} = \overline{Ee} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Ee[k], \quad (3.1)$$

Onde $Ee[k]$ é o valor do sinal no instante k e N é o tamanho do sinal. O potencial médio é o potencial médio \overline{Ee} de corrosão. As flutuações da média podem ser relacionadas com as trocas que acontecem durante o processo corrosivo. Quando a corrente é medida entre dois eletrodos nominalmente idênticos, espera-se que a corrente média seja zero. Na prática isso é raro de acontecer, pois há pequenas diferenças no comportamento da corrosão nos dois eletrodos (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999).

3.2.2 Variância

A variância é a medida da média da potência alternada no sinal e tem unidades de $[V^2]$ (volt ao quadrado) ou $[A^2]$ (ampère ao quadrado), sendo descrita em alguns casos como ruído de potência. Geralmente, espera-se que a variância da corrente aumente com o aumento da taxa de corrosão do processo conforme a corrosão vai se tornando mais localizada. No caso do potencial, espera-se que a sua variância diminua com o aumento da taxa de corrosão, mas aumente conforme a corrosão se torne mais localizada (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999). A variância pode ser calculada utilizando a Equação 3.2:

$$\sigma_{Ee}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (Ee[k] - \overline{Ee})^2, \quad (3.2)$$

O desvio padrão é simplesmente a raiz quadrada da variância, e o seu cálculo e interpretação são equivalentes às da variância. Ele possui a vantagem de ter as mesmas unidades da média sendo mais natural para se trabalhar (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999).

3.2.3 Raiz do Valor Quadrático Médio (RMS - *root mean square*)

A Raiz do Valor Quadrático Médio (RMS) é a raiz quadrada da média do quadrado do potencial ou da corrente. Em termos práticos, é uma medida da potência útil do sinal e é calculada conforme a Equação 3.3 (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999):

$$Ee_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (Ee[k])^2}. \quad (3.3)$$

Os valores de RMS, variância e média estão relacionados conforme a Equação 3.4:

$$Ee_{rms}^2 = \overline{Ee}^2 + \sigma_{Ee}^2 \quad (3.4)$$

3.2.4 Assimetria

É a medida da simetria de uma distribuição estatística e é adimensional. O valor nulo de assimetria indica que a distribuição é simétrica em relação à média. Uma distribuição assimétrica tem associada a si uma curva de frequências unimodal que apresenta, a partir do seu ponto mais alto, uma “cauda” mais longa para a direita (assimetria positiva) ou para a esquerda (assimetria negativa). Nas distribuições assimétricas os valores da moda, da mediana e da média divergem sendo que a média sempre estará do mesmo lado que a cauda mais longa (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999).

Os sinais de REL podem apresentar uma distribuição bastante assimétrica e isso pode ser uma característica útil para a detecção de transientes associados a *pitting* metaestável. Para sinais de REL de corrente medidos entre dois eletrodos semelhantes, espera-se que sua distribuição seja unidirecional (se for utilizado um dos eletrodos como referência) ou bidirecional (se os dois eletrodos forem ativos), e nesse caso a medida de assimetria será um indicador bastante imprevisível (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999). A medida de assimetria deriva do terceiro momento estatístico e pode ser calculada conforme a Equação 3.5:

$$b_1 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{Ee[k] - \overline{Ee}}{\sqrt{\sigma_{Ee}^2}} \right)^3. \quad (3.5)$$

3.2.5 Curtose

É a medida da forma da distribuição comparada com a distribuição normal e ela é adimensional. Uma curtose de zero significa que a distribuição tem uma forma similar a distribuição normal. Uma curtose positiva implica numa distribuição mais alongada, enquanto que uma curtose negativa implica em uma distribuição mais achatada. Assimetria e curtose podem oferecer informações úteis acerca da corrosão localizada a partir dos

sinais de ruído eletroquímico. Os valores de curtose são calculados conforme a Equação 3.6 (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999):

$$b_2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{Ee[k] - \overline{Ee}}{\sqrt{\sigma_{Ee}^2}} \right)^4 - 3. \quad (3.6)$$

3.2.6 Coeficiente de Variação

O coeficiente de variação é o desvio padrão dividido pela média, conforme a Equação 3.7:

$$c_v = \frac{\sqrt{\sigma_{Ee}^2}}{\overline{Ee}}. \quad (3.7)$$

Ele é uma medida da variação do sinal do ruído comparado com seu valor médio. O coeficiente de variação não é um bom indicador do tipo de corrosão (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999).

3.2.7 Resistência ao Ruído

Pode-se também analisar a relação entre os dois sinais usando o conceito de resistência ao ruído eletroquímico (R_n), que é definida como o desvio padrão do potencial σ_{Ee} dividido pelo desvio padrão da corrente σ_I , conforme a Equação 3.8 (COTTIS, 2001):

$$R_n = \frac{\sigma_{Ee}}{\sigma_I}. \quad (3.8)$$

O valor de R_n está associado à taxa de corrosão, sendo que quanto maior a resistência ao ruído menos o metal está sendo corroído. Os valores de desvio da corrente refletem a magnitude da flutuação da corrente no sistema, e ela pode, portanto, ser utilizada para estimar a atividade de corrosão (COTTIS, 2001).

3.3 Análise Eletroquímica

É possível realizar o estudo da corrosão por meio de três métodos: analíticos, ensaios não destrutivos e corrosionais. Os métodos analíticos se baseiam na medição das concentrações de íons ou substâncias que de alguma forma estão associadas à corrosão. Nos ensaios não destrutivos são utilizados instrumentos específicos para indicar a perda de espessura ou outros danos oriundos do processo corrosivo. Por fim, os métodos corrosionais baseiam-se na medição de grandezas eletroquímicas tomadas diretamente no fluido de processo (WOLYNEC, 2003).

Curvas de polarização experimentais são exemplos do método corrosional e constituem ferramentas de investigação de processos corrosivos. Elas são meios úteis para a

medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos de corrosão, como a taxa de corrosão por exemplo, que mede a perda de massa de um metal durante um período de tempo. Quando um espécime metálico, denominado eletrodo, é imerso em uma solução na qual se estabelece reações eletroquímicas simultâneas envolvendo perda e ganho de elétrons com a mesma velocidade, estabelece-se um potencial de equilíbrio E_e . Se, por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo ou mudanças no meio) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização (FOFANO; JAMBO, 2007; WOLYNEC, 2003).

Se o potencial medido no eletrodo E_e for maior que o potencial de equilíbrio E_e , tem-se uma polarização anódica. Caso contrário, tem-se uma polarização catódica. Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E_e) versus densidade de corrente (i). Essa representação obedece à Lei de Tafel, que estabelece a relação entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica correspondente (FOFANO; JAMBO, 2007; WOLYNEC, 2003).

Curvas de Polarização e Tafel são usadas para se obter a taxa de corrosão e outros parâmetros dos metais. Na polarização, a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante i anódica ou catódica (i_a ou i_c), com a sobretensão η aplicada anódica ou catódica (η_a ou η_c) pode ser representada de forma genérica pela Equação 3.9 (WOLYNEC, 2003).

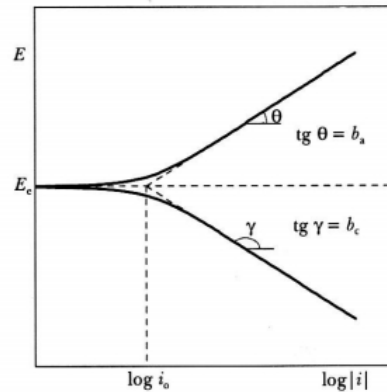
$$\eta = \beta \cdot \log \frac{|i|}{i_0}, \quad (3.9)$$

sendo i_0 a densidade de corrente de troca.

A Equação 3.9 é conhecida como a equação de Tafel. O coeficiente β pode assumir valores de β_a e β_c , que são denominados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, se expressa de uma maneira mais conveniente a curva de polarização num diagrama E (potencial elétrico) vs. $\log|i|$. Este diagrama tem a vantagem de que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é uma reta. No diagrama também aparecem todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, e a densidade de corrente de troca é a intercessão das retas com o eixo de $\log|i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta = 0$ para $i = i_0$). A Figura 7 mostra as curvas de polarização num diagrama monologarítmico, onde E_e é o potencial de equilíbrio.

No método da extrapolação de Tafel, pode-se medir experimentalmente o valor do potencial de corrosão bem como o valor da corrente representada pela diferença entre a densidade de corrente anódica e a densidade de corrente catódica. Entretanto, esse método não é aplicável a qualquer sistema, pois quando ocorrem não linearidades nas curvas

Figura 7 – Diagrama monologarítmico representando curvas de polarização.



Fonte: Wolynech (2003)

de polarização anódica ou catódica, devido ao comportamento do processo corrosivo, é impossível determinar os coeficientes de Tafel, como no caso da ocorrência de camada passiva na superfície do metal, por exemplo. O processamento de sinais apresenta a vantagem de não ser dependente da linearidade em nenhum aspecto, podendo fornecer informações importantes a respeito da corrosão (WOLYNEC, 2003).

Apesar de suas limitações, os experimentos envolvendo a extrapolação de Tafel são ferramentas bastante utilizadas no estudo da corrosão. Em Jian et al. (2013), principal referência para esse trabalho, os autores utilizam esse método para obter atributos relacionados ao comportamento eletroquímico de processos corrosivos.

3.4 Shot Noise

Uma metodologia utilizada para a análise de ruído eletroquímico, chamada de *shot noise*, considera que a corrente tem a forma de uma série de pacotes de carga estatisticamente independentes, e cada pacote tem um tempo curto de duração. A carga total passando em um determinado intervalo de tempo é então uma amostra de uma distribuição binominal, e se o número médio de pulsos é razoavelmente grande aproxima-se de uma distribuição normal com propriedades conhecidas (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999).

As correntes dos circuitos elétricos consistem nas cargas transportadas (elétrons nos metais e íons em soluções aquosas) através de materiais condutores. Para uma dada corrente, o número médio de cargas transportadas será definido pela média da corrente dividida pela carga. No entanto, o número de cargas passando em um ponto específico de um circuito em um dado tempo terá uma distribuição estatística em relação a esse valor médio, aumentando o ruído na corrente observada. O transporte de uma carga individual é

independente do transporte de outras cargas, e uma análise estatística simples determina a fórmula do *shot noise*, conforme a Equação 3.10 (SANCHES-AMAYA; COTTIS; BOTANA, 2005; COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999):

$$\text{Potência de ruído da corrente} = 2.q.I.b, \quad (3.10)$$

sendo q a carga, I é a média da corrente e b é a largura da faixa (frequência de operação). Em condutores metálicos, o ruído observado é menor do que o previsto pela fórmula do *shot-noise*. Entretanto, na condução em soluções iônicas e em semicondutores deve-se assumir que a formula do *shot-noise* é obedecida. Nota-se que a carga em soluções salinas é a carga média de íons que estão carregando corrente, podendo ser mais de um elétron (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999). Algumas restrições nos processos que geram ruídos são necessárias quando essa teoria é utilizada na análise dos sinais do ruído eletroquímico (SANCHES-AMAYA; COTTIS; BOTANA, 2005):

- A corrente é gerada por pulsos de mesma carga e forma, podendo ocorrer tanto pulsos positivos quanto negativos;
- Os pulsos são estatisticamente independentes;
- A reação catódica é considerada como não geradora de ruído. Somente as reações anódicas são consideradas como fontes de ruído;
- Os dois eletrodos de trabalho têm taxas de corrosões iguais;
- A resistência da solução é considerada como sendo zero.

Aplicando essa teoria para sinais de ruído eletroquímico, podem ser obtidos três parâmetros: I_{corr} a corrente média de corrosão, q a carga em cada evento, e f_n a frequência de eventos relacionadas pela Equação 3.11 (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999; COTTIS, 2001):

$$I_{corr} = qf_n. \quad (3.11)$$

Esses valores não podem ser medidos diretamente, mas é possível estimá-los a partir dos dados de ruído do potencial e da corrente, conforme as Equações 3.12 e 3.13 (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999; COTTIS, 2001):

$$q = \frac{\sqrt{\Phi_{Ee}\Phi_I}}{B}, \quad (3.12)$$

$$f_n = \frac{I_{corr}}{q} = \frac{B^2}{\Phi_{Ee}}, \quad (3.13)$$

sendo Φ_{Ee} e Φ_I são os valores da densidade espectral de potência na frequência zero. B é a constante de Stern-Geary, que pode ser estimada pela extrapolação de Tafel, utilizando

os coeficientes anódico e catódico conforme a Equação 3.14 (COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999):

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}. \quad (3.14)$$

sendo β_a e β_c são os coeficientes anódico e catódico obtidos por meio da extrapolação das retas de Tafel descrita na Seção 3.3.

Com o *shot noise*, pode-se estimar a carga envolvida em cada processo, q , bem como a frequência de aparecimento desses eventos, f_n . Esses dois parâmetros fornecem informações a respeito da natureza do processo corrosivo. Assim, q dá a indicação da massa de metal perdida no evento, enquanto f_n fornece informações sobre a taxa na qual esses eventos ocorrem. Portanto, um sistema que sofre corrosão uniforme pode ter tanto a carga como a frequência elevada. Para sistemas sob corrosão localizada, espera-se que se tenha uma baixa frequência e uma alta carga. Nos casos de passivação, a carga é baixa e a frequência depende do processo que está ocorrendo no filme passivo (SANCHES-AMAYA; COTTIS; BOTANA, 2005; COTTIS; TURGOOSE; NEUMAN, 1999; COTTIS, 2001).

Um problema desta abordagem é estimar a constante B de Stern-Geary, que necessita dos valores das constantes de Tafel, como descrito na Equação 3.14. No entanto, várias desvantagens experimentais podem ser associadas à extrapolação das curvas de Tafel. Potenciais relativamente altos utilizados na extrapolação de Tafel podem causar alterações nas superfícies metálicas, inutilizando o eletrodo, exigindo o uso de dois espécimes de metal para o gráfico completo de Tafel (curva anódica e curva catódica) (COX, 2014). Em alguns casos, como a corrosão de aço imerso em concreto, o valor de B não é constante e pode ser estimado por LPR (*Linear Polarization Resistance* – Resistência de polarização linear), sem Tafel (POURSAEE, 2010). Ainda assim, esta técnica requer a utilização de instrumentação específica e não fornece informações suficientes para detectar e distinguir diferentes tipos de corrosão (COX, 2014).

3.5 Transformada Wavelet

O princípio mais geral na construção da transformada wavelet é o uso de dilatações e translações, sendo que as mais usadas formam um sistema ortonormal de funções. Elas podem então, distinguir as características locais de um sinal em diferentes escalas, e por translações, elas cobrem toda a região na qual o sinal é estudado (VAIDYANATHAN, 1993). A propriedade de localidade no tempo das frequências de um sinal apresenta-se como uma vantagem das wavelets em relação à Transformada de Fourier na análise de sinais não estacionários, sendo uma ferramenta mais aplicável ao estudo dos sinais de ruído eletroquímico (JIAN et al., 2013).

A teoria wavelet foi desenvolvida por meados nos anos 80, tempo em que pesquisadores de processamento de sinais estabeleceram extensivamente o conceito de Bancos de Filtros de Espelho em Quadratura (QMF-*Quadrature Mirror Filter*) (DAUBECHIES, 1988; GROSSMAN; MORLET, 1984; MALLAT, 1989; MEYER, 1986).

Um banco QMF consiste em pares de filtros que asseguram a reconstrução perfeita do sinal. As respostas de frequência de tais pares de filtros foram projetadas para dividir o sinal de entrada em dois sinais não sobrepostos (VAIDYANATHAN, 1987). Simultaneamente ao desenvolvimento das teorias do QMF, os primeiros trabalhos considerados como o início da teoria wavelet foram publicados. Entretanto foram as obras de Daubechies (1988) e Mallat (1989) que tiveram maior impacto e forneceram uma base sólida para a teoria (VAIDYANATHAN, 1993). As relações entre as wavelets e os bancos QMF foram descobertas rapidamente: cada função de escala correspondente a uma wavelet constitui um banco QMF, o inverso nem sempre é verdadeiro (VAIDYANATHAN, 1993).

A teoria desenvolvida descreveu uma transformação linear diferente da significativamente difundida e bem conhecida Transformada de Fourier. Em oposição a essas transformações, em que funções são seno e cosseno com um suporte infinito, a Transformada Wavelet utiliza funções com suporte finito. Isso permite a localização precisa das singularidades do sinal não somente no domínio da frequência, mas também no domínio do tempo (VAIDYANATHAN, 1993). Além disso, a teoria não forneceu apenas um conjunto de funções de base. Em vez disso, foram estabelecidas as condições relativas às funções de base como a ortogonalidade, sua norma e resposta em frequência. A imposição de tais condições fornece graus de liberdade ilimitados, o que implica que o número de possíveis funções de base wavelet é infinito (VAIDYANATHAN, 1993). A abordagem de Daubechies (1988) para a síntese de wavelets limita os graus de liberdade remanescentes através da introdução de restrições.

3.5.1 Transformada Discreta

O cálculo dos coeficientes de todas as possíveis escalas da Transformada Wavelet Contínua requer um enorme esforço computacional e gera informações redundantes. Uma forma de reduzir este esforço computacional é a utilização de parâmetros discretos de escalonamento e translação. A esta análise dá-se o nome de Transformada Wavelet Discreta (TWD). A TWD é definida conforme a Equação 3.15 (BURRUS; GOPINATH; GUO, 1997):

$$TWD(j, k) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} f(n) \Psi(n), \quad (3.15)$$

sendo $\Psi(n)$ é uma wavelet discreta e é descrita conforme a Equação 3.16.

$$\Psi(n) = \sum_{k=0}^{N-1} g(n)\phi(2n - k) \quad (3.16)$$

No caso da transformada wavelet discreta, além da função wavelet, usa-se uma base de funções $\phi(n)$, chamada função de escalonamento (*scaling function*), expressa pela Equação 3.17. Assim, pode-se decompor um sinal qualquer em termos da $\phi_J(n)$ e $\Psi(n)$ (BURRUS; GOPINATH; GUO, 1997).

$$\phi_J(n) = \sum_{k=0}^{N-1} h(n)\phi(2n - k) \quad (3.17)$$

3.5.2 A Transformada Wavelet Aplicada a Sinais de REL

Para análise de sinais discretos oriundos de processos corrosivos amostrados, utiliza-se convencionalmente a Transformada Discreta de Wavelet para obter os valores dos coeficientes de diferentes faixas de frequência para cada intervalo de tempo (COTTIS; HOMBORG; MOL, 2015). Entretanto, a matriz de coeficientes gerada pela TWD pode ser de difícil interpretação para alguns sinais de REL. Uma forma mais útil de representar os resultados da transformada wavelet na análise do ruído eletroquímico é através do conceito da distribuição de energia dos coeficientes. Dessa forma, calcula-se a contribuição em energia de cada nível de decomposição em relação a energia total do sinal. Nesse contexto, a energia total do sinal pode ser calculada por (ABALLE et al., 1999):

$$En = \sum_{n=1}^N x_n^2, \quad (3.18)$$

sendo En é a energia total do sinal, x_n são os valores do sinal nos instantes $n = 1, 2, 3, \dots, N$ e N é o tamanho do sinal. A partir da energia total En , a fração de energia dos coeficientes de detalhe e de aproximação podem ser calculados de acordo com as Equações 3.19 e 3.20, onde J são os níveis de decomposição utilizados ao calcular a TWD (ABALLE et al., 1999).

$$En_j^d = 1/En \sum_{n=1}^{N/2j} d_{j,n}^2. \quad (3.19)$$

$$En_j^s = 1/En \sum_{n=1}^{N/2j} s_{j,n}^2. \quad (3.20)$$

Outra ferramenta de análise do REL desenvolvida recentemente (MOSHREFI; MAHJANI; JAFARIAN, 2014) é o conceito de entropia associado a transformada wavelet.

Enquanto os coeficientes da transformada indicam os comportamentos transientes dos sinais, o conceito de entropia é utilizado para medir esse grau de variabilidade. Dessa forma, o conceito da entropia baseado na análise de wavelets revela o grau de ordem/desordem dos sinais de REL, que irão variar de acordo com as condições do processo corrosivo. A entropia de uma variável aleatória var com probabilidade $p(var)$ pode ser definida conforme a Equação 3.21:

$$E(var) = - \sum_{i=1}^n p(var_i) \log(p(var_i)), \quad (3.21)$$

sendo $p(var_i)$ a probabilidade do i -ésimo resultado (MOSHREFI; MAHJANI; JAFARIAN, 2014).

Assim como a energia, a entropia dos níveis de decomposição da transformada wavelet fornece informações para análise dos sinais de REL que não podem ser obtidas por meio de análises temporais dos sinais, tornando-se uma ferramenta poderosa de detecção de comportamentos corrosivos (MOSHREFI; MAHJANI; JAFARIAN, 2014).

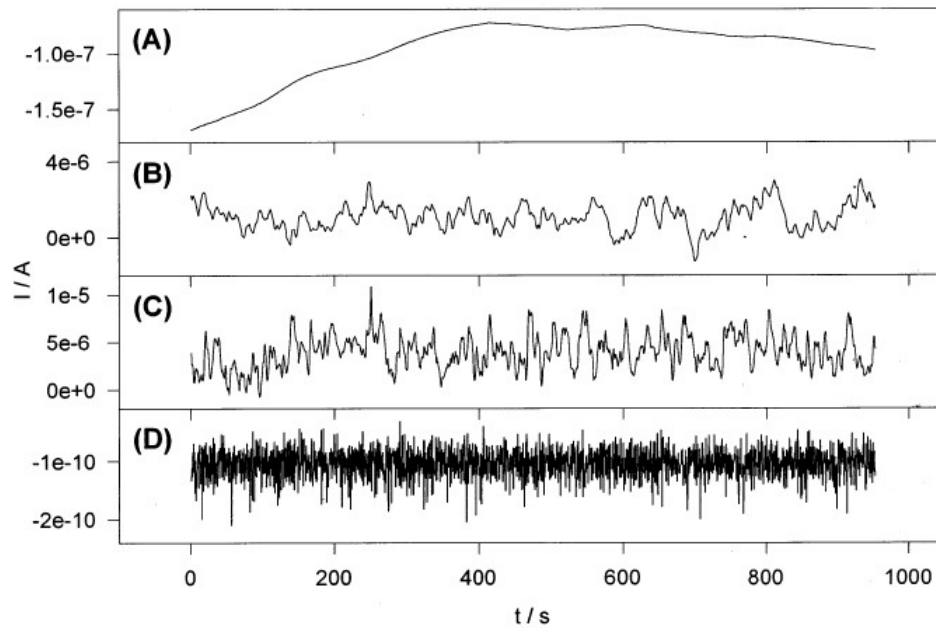
A Transformada wavelet é considerada uma boa ferramenta para a extração de características úteis dos sinais de REL, uma vez que cada coeficiente da transformada está relacionado com as características do sinal em determinada faixa de frequência, e sua aplicação resultou em vários trabalhos relevantes para o estudo da corrosão (COTTIS; HOMBORG; MOL, 2015). Aballe et al. (1999) demonstraram em seu trabalho a capacidade superior da transformada wavelet de distinguir diferentes sinais de REL em comparação com a Transformada de Fourier. Em seu trabalho, ele utilizou o conceito de energia dos coeficientes wavelet em comparação com a Densidade Espectral de Potência para analisar diferentes sinais de REL.

Para indicar a relevância da TWD para a área de REL, na Figura 8 são mostrados alguns sinais medidos de corrente de REL. Analisando os gráficos, percebe-se que os sinais A , B e D podem ser facilmente distinguidos entre si, entretanto, não é possível distinguir com a mesma facilidade a diferença entre os sinais B e C .

Observando seu espectro de frequências, Aballe et al. (1999) concluíram que nem mesmo a Transformada de Fourier foi capaz de possibilitar a distinção entre os dois sinais de REL. Dessa forma, foi proposta a utilização da Transformada Wavelet e a energia de seus coeficientes para classificar diferentes sistemas corrosivos. Conforme a Figura 9, observa-se que a transformada wavelet possibilitou a distinção entre os sinais de REL B e C , demonstrando que essa pode ser uma ferramenta superior para estudo e identificação de diferentes sistemas corrosivos.

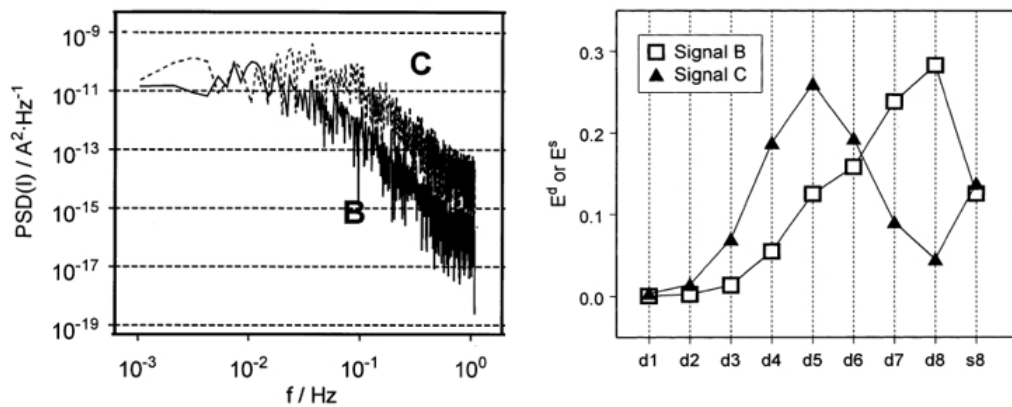
A análise wavelet dos sinais de ruído eletroquímico foi utilizada por Smulko, Darowicki e Zielinski (2002) para a caracterização da intensidade da ocorrência de *pits* sobre a superfície do aço. Wharton, Woo e Mellor (2002) demonstrou como a variância wavelet pode ser utilizada para avaliar o comportamento da corrosão para uma variedade

Figura 8 – Sinais de REL medidos



Fonte: Aballe et al. (1999)

Figura 9 – Análise de sinais de REL utilizando PSD (*Power Spectral Density* - definida pela transformada de Fourier da função de autocorrelação de um processo) e TWD, com níveis de decomposição wavelet, respectivamente.



Fonte: Aballe et al. (1999)

de aços inoxidáveis em meio de cloreto, possibilitando a distinção entre os vários processos corrosivos. Em 2007, Jong Jip Kim utilizou a transformada Wavelet do REL para identificar a evolução dos tipos de corrosão sobre a superfície do aço inoxidável: corrosão generalizada, *pitting* metaestável e *pitting* estável, de forma que cada tipo identificado está relacionado com a distribuição de energia dos coeficientes obtidos por meio da transformada (KIM,

2007).

3.6 Análise de Quantificação de Recorrência (RQA - *Recurrence Quantification Analysis*)

A ideia de recorrência surgiu no século XIX, com o desenvolvimento da matemática moderna. A recorrência é uma propriedade de muitos sistemas dinâmicos dissipativos (MARWAN et al., 2007). Poincare (1890) lançou o Teorema da Recorrência, no qual certifica que, para um conjunto grande de sistemas dinâmicos, as trajetórias retornam infinitas vezes, arbitrariamente, a proximidade de quase todos os pontos iniciais. A palavra recorrência é derivada do latim *recurrence* e significa retorno, repetição. A análise de quantificação de recorrência constitui de um método de análise subjetiva (gráficos de recorrência) e de um método de análise objetiva (medidas de quantificação de recorrência) (MARWAN et al., 2007).

3.6.1 Gráficos de Recorrência

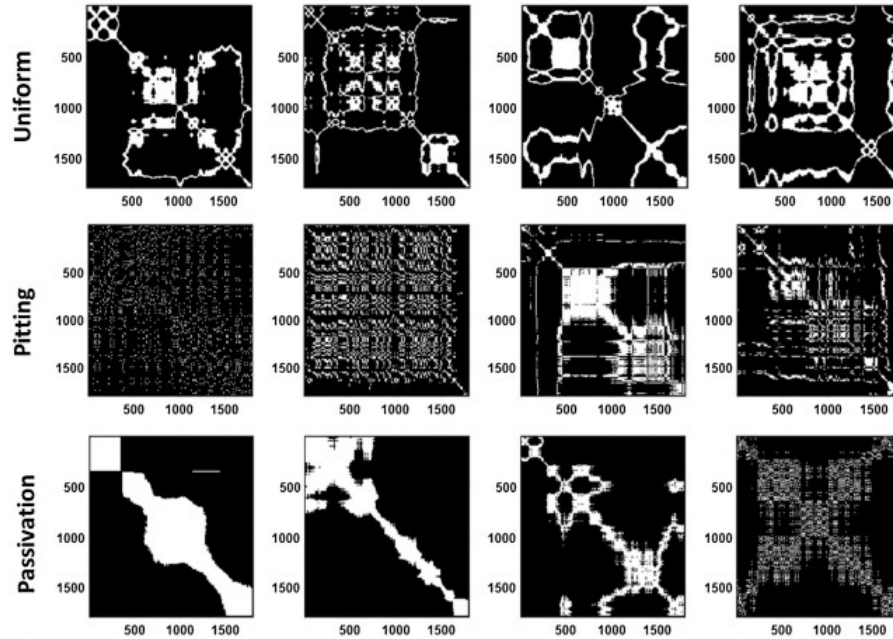
Eckman, Kamphorst e Ruelle (1987) introduziram então os gráficos ou mapas de recorrência (GR) como forma de observar a dinâmica de recorrência dos sistemas. O gráfico de recorrência é definido formalmente por uma matriz $K \times K$, cujos elementos são dados pela Equação 3.22:

$$GR_{i,j} = \Theta(\epsilon_i - \|z_i - z_j\|), \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, K \quad (3.22)$$

sendo Θ a função degrau de Heaviside, z_i e z_j são valores relacionados aos estados i e j do sistema, e ϵ_i é chamado de raio de vizinhança ou distância de corte, e em princípio pode depender do estado i . Mas na maioria dos casos, incluindo este trabalho, é utilizado um valor constante $\epsilon_i = \epsilon$. Em resumo, se a “distância” entre os estados i e j for inferior a um certo valor ϵ , a função degrau de Heaviside retorna 1. Caso contrário, retorna 0. Mas a representação desta matriz, que com frequência pode ter milhões de elementos, é geralmente realizada por meio de uma imagem com pontos escuros (no lugar do valor 1) e brancos (no lugar do 0). O raio de vizinhança é um parâmetro crucial no gráfico de recorrência e sua escolha requer atenção. Se for escolhido um valor muito pequeno, quase nenhum ponto recorrente pode ser observado e pouca informação a respeito da estrutura recorrente do sistema dinâmico é obtida. Se for escolhido um valor muito alto, falsas recorrências podem ser detectadas (ECKMAN; KAMPHORST; RUELLE, 1987; MARWAN et al., 2007). A Figura 10 mostra alguns gráficos de recorrência de sinais de REL para diferentes tipos de corrosão.

A formação de estruturas nos gráficos de recorrência é um aspecto inerente de

Figura 10 – Gráficos de Recorrência de sinais de REL de diferentes tipos de corrosão, onde pontos brancos indica recorrência e pontos pretos a ausência de recorrência.

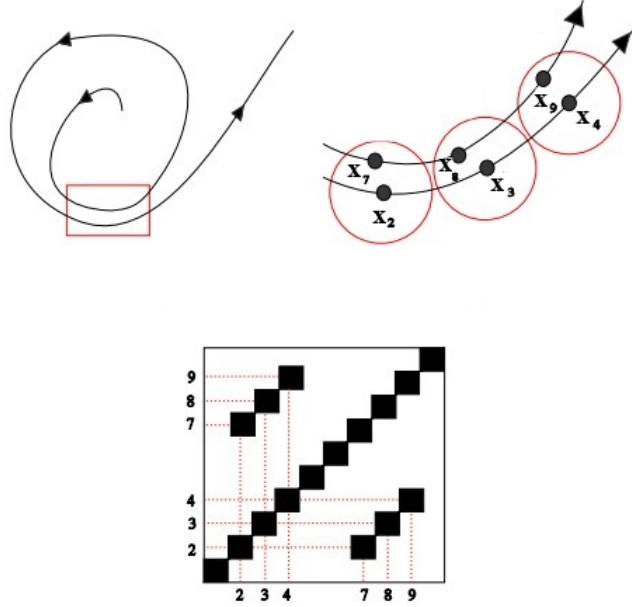


Fonte: [Hou et al. \(2016\)](#)

cada sistema dinâmico. A distribuição dos pontos recorrentes pode ser analisada por meio de inspeção visual a partir de três elementos: pontos isolados, linhas diagonais, e linhas verticais/horizontais. Um ponto recorrente ocorre quando um estado passa suficientemente próximo a outro estado. Se esse retorno foi um caso isolado, esse estado recorrente é um estado raro e pode ter ocorrido aleatoriamente. A formação de uma linha diagonal no gráfico de recorrência representa a evolução dos estados do sistema dinâmico de forma paralela ([MARWAN; KURTHS, 2005](#)). Essa evolução paralela pode ser retratada no gráfico de recorrência da Figura 11 com uma estrutura diagonal. Cada um dos estados consecutivos x_2 , x_3 e x_4 há recorrência com os estados x_7 , x_8 e x_9 , respectivamente. Devido à simetria do gráfico de recorrência, a estrutura diagonal aparece tanto na diagonal superior quanto na diagonal inferior. A diagonal principal é totalmente preenchida por pontos pretos (pontos recorrentes) pois reflete o cálculo da distância entre um estado e ele mesmo, o que sempre será igual a zero e, por consequência, menor que o raio de vizinhança estabelecido.

A formação de uma linha vertical/horizontal no gráfico de recorrência retrata estados que não evoluem ou evoluem lentamente, indicando a presença de estados laminares (comportamento caótico) ([MARWAN; KURTHS, 2005](#)).

Figura 11 – Formação de diagonal no gráfico de recorrência.



Fonte: adaptado de [Marwan e Kurths \(2005\)](#)

3.6.2 Quantificação de Recorrência

A análise visual dos gráficos de recorrência é subjetiva e pode levar a diferentes interpretações. Por isso, com o objetivo de trazer mais precisão às análises, é necessário aplicar um método de quantificação. A quantificação da recorrência corresponde à quantificação do que os gráficos da recorrência mostram. A partir do Gráfico da Recorrência, a Análise de Quantificação de Recorrência (*Recurrence Quantification Analysis* - RQA) permite realizar e potencializar avaliações visuais da recorrência. As estruturas presentes nos gráficos de recorrência podem ser quantificadas através de algumas Medidas de Quantificação de Recorrência ([MARWAN et al., 2007](#)). São elas:

- Taxa de Recorrência (R): mede a densidade de pontos de recorrência no gráfico de recorrência.

$$R = \frac{1}{(K^2)^2} \sum_{i,j=1}^N R_{i,j}, \quad (3.23)$$

sendo K^2 o número de pontos do gráfico.

- Determinismo (D): é uma medida da previsibilidade do sistema. $P(l)$ significa o número de diagonais de comprimento l no GR, e l_{min} é o menor tamanho para uma linha ser considerada uma diagonal (geralmente $l_{min} = 2$, mas em alguns casos um valor maior pode ser estipulado). Em resumo, o valor de D é a razão entre o número

de pontos pertencentes a diagonais e o número de pontos recorrentes. Quanto mais (e maiores) diagonais possuir um GR, uma previsibilidade maior é possível. Séries completamente estocásticas e imprevisíveis tendem a gerar GR homogêneos, quase sem diagonais, com um valor de D bastante baixo.

$$D = \frac{\sum_{l=l_{min}}^N lP(l)}{\sum_{l=1}^N lP(l)}. \quad (3.24)$$

- O comprimento máximo da diagonal (L_{max}): é a maior diagonal do GR, excluindo-se a linha diagonal principal. Uma outra medida importante é a divergência (DIV), definida como o inverso de L_{max} .

$$L_{max} = \max \{l\}. \quad (3.25)$$

- O comprimento médio da diagonal (L): é o número de pontos pertencentes a diagonais dividido pelo número de diagonais no GR. Pode ser interpretado como o tempo médio de previsão, ou seja, o tempo médio em que dois segmentos da trajetória estão próximos um do outro.

$$L = \frac{\sum_{l=l_{min}}^N lP(l)}{\sum_{l=l_{min}}^N P(l)}. \quad (3.26)$$

- Entropia (E): mede a entropia de Shannon da probabilidade $p(l) = P(l)/Nl$ de se encontrar uma linha diagonal de comprimento l no GR (Nl é o número total de diagonais do GR). De certa forma, E mede a complexidade do GR com respeito às linhas diagonais.

$$E = - \sum_{l=l_{min}}^N p(l) \log_2 p(l). \quad (3.27)$$

- Tendência (T): é uma medida de não-estacionariedade no processo, especialmente se um deslocamento temporal (*drift*) dos parâmetros está presente.

$$T = \frac{\sum_{k=1}^{\tilde{N}} (k - \tilde{N}/2)(RR_k - \langle RR_k \rangle)}{\sum_{k=1}^{\tilde{N}} (k - \tilde{N}/2)^2}, \quad (3.28)$$

sendo $RR_k = \frac{1}{N-k} \sum_{j=1+k}^N R_{i,j}$ é a densidade de pontos de recorrência na região diagonal distante de k . \tilde{N} é o número de pontos pertencentes a RR_k .

- Laminaridade (LAM): é o análogo do determinismo D para as linhas verticais (horizontais), e representa a intensidade de ocorrência de estados laminares, ou seja, estados que não variam ou variam muito lentamente. De maneira semelhante ao D , pode-se entender a equação como a razão entre o número de pontos pertencentes à linhas verticais e o número total de pontos recorrentes.

$$LAM = \frac{\sum_{v=v_{min}}^N vP(v)}{\sum_{v=1}^N vP(v)}, \quad (3.29)$$

sendo v o número de pontos das linhas verticais ou horizontais.

- Tempo de Aprisionamento (TT): estima o intervalo de tempo médio no qual o sistema permaneceu “aprisionado” num determinado estado, sem variá-lo consideravelmente.

$$TT = \frac{\sum_{v=v_{min}}^N vP(v)}{\sum_{v=v_{min}}^N P(v)} \quad (3.30)$$

- Tamanho máximo da linha vertical (horizontal) (v_{max}): pode ser comparada à quantidade L_{max} , porém para linhas verticais. Representa o tempo máximo de “aprisionamento” em um determinado estado.

$$v_{max} = \max \{v\} \quad (3.31)$$

3.6.3 RQA aplicado ao REL

A técnica RQA é uma ferramenta emergente utilizada para analisar séries temporais por meio da interpretação da matriz de similaridade. Em estudos anteriores, foi constatado que a taxa de recorrência (R) e o determinismo (D) estão relacionados com a interação eletroquímica da superfície de metais com o meio no qual ele está inserido. A ocorrência de corrosão uniforme tende a estar associada a um alto valor da taxa de recorrência e a um baixo valor de determinismo, enquanto um baixo valor de R e alto valor de D está associado a ocorrência de corrosão localizada (GARCIA-OCHOA; CORVO, 2015; HOU et al., 2016; MONTALBAN; HENTTU; PICHE, 2007). Apesar do desenvolvimento da teoria envolvendo RQA nos últimos anos, sua aplicação à análise de REL para classificação de tipos de corrosão e monitoração de processos corrosivos ainda são escassos, destacando a importância do desenvolvimento de trabalhos relacionados a essa temática (HOU et al., 2016).

No trabalho de Hou et al. (2016) é proposto um sistema de monitoração automática de sistemas corrosivos baseados em RQA aplicado a sinais de ruído eletroquímico. Esse sistema consiste na utilização de quatro variáveis de Medidas de Quantificação de Recorrência (taxa de recorrência, determinismo, entropia e o comprimento médio da diagonal) e uma rede neural treinada para distinguir diferentes tipos de corrosão (*pitting*, uniforme e passivação) sobre a superfície do aço carbono. Adicionalmente, também foi proposto um modelo de monitoração *online* de processos corrosivos utilizando as componentes principais das medidas. Segundo os autores, tal trabalho foi pioneiro em relação à utilização de variáveis oriundas do RQA para classificar diferentes tipos de corrosão do aço carbono imerso em meios aquosos distintos, entretanto os autores destacam a necessidade de melhorias no sistema de monitoração proposto a fim de aumentar a eficácia da detecção de ocorrência de *pitting* e passivação (HOU et al., 2016).

3.7 Algoritmos Auxiliares

3.7.1 SBS - *Sequential Backward Search*

Seleção de características consiste na busca pelas características mais relevantes conforme um dado critério. A obtenção de um método de seleção de características relevantes na caracterização de uma base dados, pode ser considerada um problema de busca. Para estimar o grau de adequação das características selecionadas utiliza-se uma função ou critério de avaliação. Assim, métodos de seleção de características resultam basicamente da combinação de um algoritmo de busca que gera subconjuntos de características candidatos e um procedimento de avaliação destes (DUTRA, 1999).

Em aplicações em que o número de características é elevado, é necessário utilizar estratégias de busca apropriadas. Um exemplo muito utilizado é a busca sequencial. Nesta abordagem as características são adicionadas (ou removidas) ao subconjunto candidato uma a uma. As abordagens mais comumente utilizadas são: busca sequencial para frente (SFS - *Sequential Forward Search*), onde as características são adicionadas uma a uma ao conjunto candidato e, busca sequencial para trás (SBS- *Sequential Backward Foward*), onde as características são removidas uma a uma do subconjunto candidato (DUTRA, 1999).

O algoritmo SBS inicia com um conjunto de atributos completo ($Y_0 = X$) e, nas iterações do algoritmo, remove-se o atributo com o mínimo valor da função critério estabelecida $J(Y_k - x^-)$, onde Y_k é o conjunto de atributos já selecionado e x^- é o atributo a ser removido (DUTRA, 1999).

Algoritmo 1: *Sequential Backward Search*

```

1 begin
2   Inicia com o conjunto de atributos completo  $Y_0 = X$ 
3   repeat
4     Remove o pior atributo:  $x^- = \operatorname{argmax}[J(Y_k - x)]$ , sendo que  $x \notin Y_k$  ;
5     Atualiza  $Y_{(k+1)} = Y_k - x^-$  e  $K = K + 1$ ;
6   until Condição de parada satisfeita;
7 end
```

O método SBS tem menor custo computacional, quando se deseja obter conjuntos grandes em relação ao total de atributos. Uma desvantagem desse método é que uma vez eliminado o atributo, ele não retornará ao subconjunto (DUTRA, 1999).

3.7.2 t-SNE - *t-distributed Stochastic Neighbor Embedding*

O volume de dados utilizado por ambientes de *Big Data* normalmente é muito grande, vinculado a isso ainda possuem outras características que dificultam o trabalho

e a visualização dos mesmos, já que eles são dinâmicos e não estruturados. A Redução da dimensionalidade, por ser uma operação que facilita viabilizar a visualização desses dados, e ainda, possibilita processos de descobertas do conhecimento e mineração de dados é muito importante para o processamento desses dados (FADEL et al., 2015).

o t-SNE é uma técnica não-linear de redução de dimensionalidade que é adequada para representar dados com muitos atributos em um espaço com duas ou três dimensões. E portanto, pode-se visualizar o conjunto de dados em um gráfico de dispersão. Resumidamente, este algoritmo cria um modelo de duas ou três dimensões a partir de um conjunto de dados com vários atributos em um gráfico de dispersão, no qual cada elemento do conjunto é um ponto, a proximidade de dois pontos indicam que estes são similares, assim como pontos distantes são dissemelhantes (INGRAM; MUNZNER, 2015).

O algoritmo t-SNE contém dois estágios principais. Primeiramente, é construída uma distribuição de probabilidade dos pares de objetos multi-dimensionais de uma maneira em que objetos similares tem uma alta probabilidade de serem escolhidos, enquanto isso, pontos bem distintos tem uma probabilidade bem pequena de serem escolhidos. No segundo passo, o t-SNE define uma distribuição de probabilidade de semelhança através dos pontos em um mapa de poucas dimensões, assim, ele minimiza a divergência de Kullback-Leibler entre duas distribuições em relação aos pontos no mapa (MAATEN; HINTON, 2008).

Matematicamente, o t-SNE minimiza a soma da divergência de Kullback-Leibler entre as probabilidades condicionais $p_{j|i}$ e $q_{j|i}$ através da função definida conforme a Equação 3.32. A similaridade entre os pontos de dados x_i e x_j é a probabilidade condicional $p_{j|i}$, onde x_i escolhe x_j como vizinho (MAATEN; HINTON, 2008).

$$J = KL(P||Q) = \sum_i \sum_j p_{ij} \log \frac{p_{ij}}{q_{ij}} \quad (3.32)$$

sendo que p_{ii} e q_{ii} são zero. Esse modelo de é chamado de simétrico, pois $p_{ij} = p_{ji}$ e $q_{ij} = q_{ji}$ para quaisquer i, j . Caso os mapas de dados na baixa e na alta dimensão tenham similaridade, então as probabilidades condicionais p e q para os pontos j e i sempre serão iguais.

O t-SNE usa a distribuição t-Student no lugar da Gaussiana para calcular a similaridade entre os pontos no espaço de baixa dimensão. A distribuição t-Student é simétrica, campaniforme e bem semelhante à gaussiana normal, possuindo caudas mais largas, tendo como único parâmetro que define a sua forma a quantidade de graus de liberdade, sendo que quanto maior os graus de liberdade mais próxima da gaussiana a distribuição vai se encontrar. No t-SNE a distribuição t-Student alivia os problemas da aglomeração e da otimização dos problemas (MAATEN; HINTON, 2008).

Segundo Maaten e Hinton (2008) existem duas vantagens que podem ser visualizadas

ao se usar o t-SNE: a primeira é que o t-SNE repele os pontos de dissimilaridade com uma maior intensidade para pequenas distâncias na representação de baixa dimensão e segundo, uma forte repulsão entre pontos de dados dissimilares que são modeladas por pequenas distâncias não tendem ao infinito.

4 Classificadores

Nesse capítulo serão descritas as técnicas de classificação utilizadas para identificação de tipos de corrosão e de agentes corrosivos.

4.1 Perceptron Multicamadas

Redes neurais artificiais são algoritmos que tentam emular de uma forma muito simplificada a maneira como o cérebro processa determinadas informações e são baseadas em processadores elementares chamados neurônios (HAYKIN, 1998). Suas semelhanças com o cérebro humano baseiam-se em dois aspectos fundamentais: o conhecimento é adquirido pela rede através de um processo de aprendizado e a intensidade, ou força da conexão entre os neurônios, conhecida como pesos sinápticos, são usadas para armazenar o conhecimento (HAYKIN, 1998).

As unidades simples de processamento de informação de uma rede neural artificial são denominadas neurônios artificiais. Cada neurônio é formado por um conjunto de sinapses, um combinador linear e uma função de ativação. Cada sinapse ou elos de ligação é caracterizado por um peso, que representa o coeficiente de correlação entre os neurônios e pode assumir valores positivos ou negativos. O combinador linear soma os sinais de entrada ponderados pelas respectivas sinapses e a função de ativação restringe a amplitude da saída de um neurônio. A rede funciona portanto, através da disseminação de estímulos através de suas camadas, sendo que a matriz de pesos sinápticos vai modificando esses estímulos, gerando respostas diferentes para estímulos diferentes (HAYKIN, 1998).

As redes neurais artificiais do tipo Perceptron de Multicamadas (MLP - *Multilayer Perceptron*) consistem em um conjunto de unidades de processamento (neurônios artificiais) que formam uma camada de entrada, uma ou mais camadas intermediárias (ocultas) e uma camada de saída. Os três pontos a seguir destacam as características básicas dos perceptrons multicamadas (HAYKIN, 1998):

- O modelo de cada neurônio na rede inclui uma função de ativação não-linear que é diferenciável.
- A rede contém uma ou mais camadas que estão ocultas das entradas e saída.
- A rede exhibe um alto grau de conectividade, cuja extensão é determinada por pesos sinápticos da rede.

Estas mesmas características, no entanto, são também responsáveis pelas deficiências em conhecimento sobre o comportamento da rede, devido a sua complexidade. Em primeiro lugar, a presença de uma forma distribuída de não linearidade e a alta conectividade da rede tornam difícil a análise teórica de uma rede perceptron multicamadas. Em segundo lugar, o uso de neurônios ocultos torna o processo de aprendizagem mais difícil de visualizar. Em um sentido implícito, o processo de aprendizagem deve decidir quais características do padrão de entrada devem ser representadas pelos neurônios ocultos. Portanto, o processo de aprendizagem torna-se mais difícil porque a pesquisa tem de ser conduzida num espaço muito maior de funções possíveis, e tem de ser feita uma escolha entre representações alternativas do padrão de entrada (HAYKIN, 1998).

Um método popular para o treinamento de perceptrons multicamadas é o algoritmo de retropropagação do erro. Neste processo, os pesos são ajustados de forma a minimizar a distância entre a resposta da rede e a resposta desejada (HAYKIN, 2008). Seu desenvolvimento, em meados da década de 1980, representou um marco nas redes neurais na medida em que proporcionou um método computacionalmente eficiente para o treinamento de perceptrons multicamadas, contrariando o pessimismo sobre a aprendizagem em perceptrons multicamadas, inferido na obra de Minsky e Papert (1969).

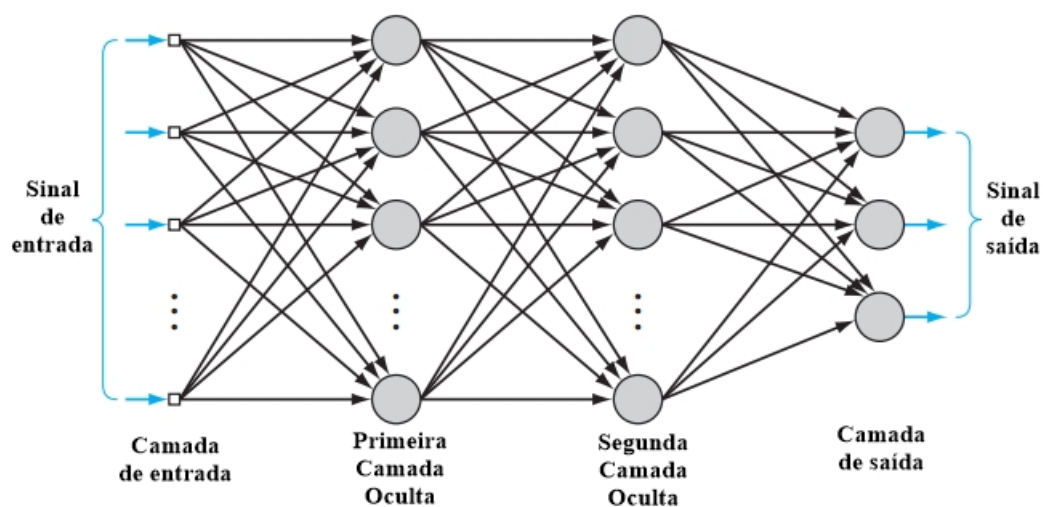
O treinamento decorre em duas fases: Na fase de avanço, os pesos sinápticos da rede são fixos e o sinal de entrada é propagado através da rede, camada por camada, até atingir a saída. Assim, nessa fase, as mudanças são confinadas às funções de ativação e saídas dos neurônios na rede. Na fase de retropropagação, é produzido um sinal de erro comparando a saída da rede com uma resposta desejada. O sinal de erro resultante é propagado na rede, novamente camada por camada, mas desta vez a propagação é realizada para trás. Nesta segunda fase são feitos ajustes sucessivos nos pesos sinápticos da rede (HAYKIN, 2008).

A Figura 12 mostra a arquitetura de um perceptron multicamada com duas camadas ocultas e uma camada de saída. Nesse caso, a rede mostrada aqui está totalmente conectada. Isso significa que um neurônio em qualquer camada da rede está conectado a todos os neurônios (nós) na camada anterior. O fluxo de sinal através da rede progride para a frente, da esquerda para a direita e em camada por camada.

4.1.1 Algoritmo de retropropagação do erro (*Backpropagation*)

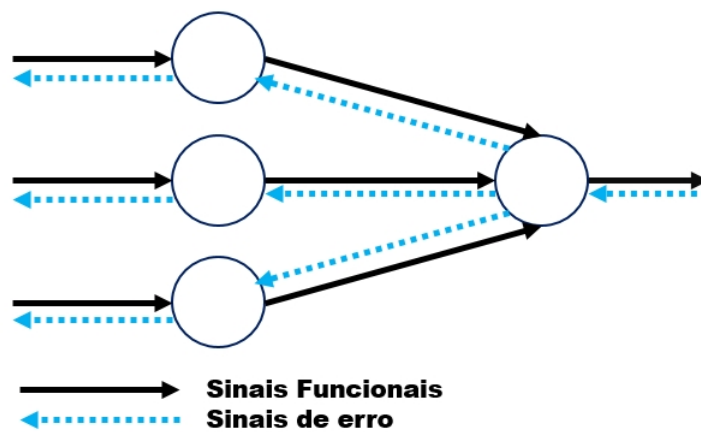
O gráfico de fluxo de sinal correspondente para o aprendizado de retropropagação, mostrando o fluxo de informações para frente e para trás é apresentado na Figura 13. A parte superior do gráfico de fluxo de sinal mostra o fluxo de informação que se propaga para frente. A parte inferior do gráfico de fluxo de sinal (linha tracejada) representa o passo para trás, etapa importante para o cálculo dos gradientes locais no algoritmo *Backpropagation*.

Figura 12 – Arquitetura de uma rede neural perceptron multicamadas.



Fonte: adaptado de Haykin (2008)

Figura 13 – Fluxo de informação em uma rede neural perceptron multicamadas.



Fonte: adaptado de Haykin (2008)

Para a atualização sequencial de pesos, seja uma época de treinamento descrita por $(\mathbf{x}(n), \mathbf{d}(n))$, na qual $\mathbf{x}(n)$ representa a entrada e $\mathbf{d}(n)$ é o vetor da saída desejada o

algoritmo percorre a amostra de treinamento nas seguintes etapas:

Algoritmo 2: *Backpropagation*

```

1 begin
2   Atribuição de valores iniciais aos pesos sinápticos.
3   repeat
4     Apresentação à rede dos padrões de entrada e as saídas desejadas;
5     Cálculo dos valores de saída dos neurônios ocultos;
6     Cálculo dos valores de saída dos neurônios de saída (resposta real da rede);
7     Cálculo do erro (diferença entre resposta da rede e valor esperado);
8     Ajuste dos pesos sinápticos;
9   until Condição de parada não satisfeita;
10 end

```

1. **Linha 2** (inicialização): O processo de atribuição de valores iniciais dos pesos sinápticos é comumente realizado de maneira aleatória, atribuindo pequenos valores, geralmente no intervalo $\{0,1\}$.
2. **Linha 4** (apresentação de exemplos de treinamento): apresenta à rede um vetor de entrada.
3. **Linhas 5 e 6** (avanço): calcula-se a saída de cada neurônio j na camada l . Por meio da Equação 4.1 calcula-se a saída do combinador linear do neurônio j (HAYKIN, 2008).

$$v_j^{(l)}(n) = \sum_i w_{ji}^{(l)}(n) y_i^{(l-1)}(n), \quad (4.1)$$

sendo $y_i^{(l-1)}$ a saída do neurônio i na camada anterior $(l-1)$ na iteração n , e $w_{ji}^{(l)}(n)$ é o peso sináptico relacionada ao neurônio j na camada l , que é alimentado pelo neurônio i da camada $l-1$ e r é o número de neurônios na camada anterior $l-1$. Por fim, utilizando uma função de ativação para limitar a amplitude de saída do neurônio, o sinal de saída do neurônio j na camada l é calculado conforme a Equação 4.2 (HAYKIN, 1998).

$$y_j^{(l)}(n) = \varphi_j(v_j(n)). \quad (4.2)$$

Valores de saída estarão dentro do intervalo definido pela função de ativação φ_j . As funções geralmente utilizadas podem ser encontradas em Haykin (1998).

4. **Linha 7:** Nessa etapa computa-se o sinal de erro na iteração n conforme a Equação 4.3.

$$e_j(n) = d_j(n) - y_j(n), \quad (4.3)$$

sendo d_j a j -ésima resposta desejada e y_j é a j -ésima resposta da rede.

5. **Linha 8** (retropropagação): Nessa fase o erro é retropropagado da camada de saída até a camada de entrada, permitindo a atualização dos pesos sinápticos entre as camadas intermediárias (oculta).
6. **Linha 9** (iteração): Iterar os cálculos para frente e para trás, conforme os pontos 3 e 4, apresentando novas épocas de exemplos de treinamento à rede até que o critério de parada escolhido seja atingido.

O treinamento da rede MLP é um processo no qual um conjunto de pesos é modificado por meio de um algoritmo, de modo que ao final do processo o conjunto de pesos obtidos seja útil à solução de um determinado problema. O aprendizado supervisionado descrito no Algoritmo 1, é baseado no método do gradiente descendente, que busca minimizar o erro global da camada de saída. Deste modo, a atualização do peso $\Delta\omega_{i,j}$ é proporcional ao negativo da derivada parcial do erro em relação ao próprio peso, conforme a Equação 4.4 (HAYKIN, 2008):

$$\Delta\omega_{i,j} = -\eta \frac{\partial \bar{e}}{\partial \omega_{i,j}}, \quad (4.4)$$

sendo η a taxa de aprendizado e \bar{e} é o erro quadrático médio entre a saída desejada e a saída do neurônio.

A taxa de aprendizado η é um parâmetro importante a ser definido no treinamento da rede neural. Esta não deve ser muito pequena, causando um treinamento muito lento, nem muito grande gerando oscilações. Quando a taxa de aprendizado é pequena, e dependendo da inicialização dos pesos sinápticos, a rede neural pode ficar presa em um mínimo local (HAYKIN, 2008).

4.2 Rede Neural Probabilística

A rede neural probabilística (PNN - *Probabilistic Neural Network*) é um tipo de rede neural cuja função de transferência são funções gaussianas centradas nas amostras de treinamento, o que permite fazer a associação entre a estrutura da rede e funções de densidade de probabilidade. Em outras palavras, o modelo PNN fornece em sua saída a probabilidade do padrão recebido pertencer a cada uma das classes. As PNNs utilizam o conceito de Estimadores de Parzen e com um número suficiente de dados convergem para o Classificador Bayesiano, que é definido como ótimo (MASTERS, 1995).

O PNN é um classificador Bayes-Parzen (MASTERS, 1995). A base da abordagem é conhecida desde os anos 1960, entretanto, o método não era utilizado devido a falta de poder computacional suficiente. O PNN foi introduzido pela primeira vez por Specht (1990), que mostrou como o classificador Bayes-Parzen poderia ser dividido em um grande

número de processos simples implementados em uma rede neural multicamadas, sendo que cada um dos quais poderia ser executado independentemente em paralelo. Como o PNN é baseado principalmente na classificação de Bayes-Parzen, é interessante discutir brevemente tanto o teorema de Bayes quanto a probabilidade condicional e o método de Parzen para estimar a função de densidade de probabilidade de variáveis aleatórias (MASTERS, 1995).

Para entender o teorema de Bayes, considera-se uma amostra com K elementos $r = [r_1, r_2, \dots, r_K]$ tomada a partir de uma coleção de n amostras pertencentes a um número de populações distintas $(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$. Assumindo que a probabilidade (a priori) da amostra pertencer a n -ésima propulação (classe) é h_n , o custo associado à classificação errônea da amostra é c_n , e as funções densidade de probabilidade de todas as populações $f dp_1(r), f dp_2(r), \dots, f dp_n(r), \dots, f dp_N(r)$ são conhecidas, então o teorema de Bayes classifica uma amostra desconhecida como pertencente a i -ésima população se (MASTERS, 1995):

$$h_i c_i f dp_i(r) > h_j c_j f dp_j(r), \quad (4.5)$$

para todas as populações $j \neq i$. A função densidade $f dp_n(r)$ corresponde à concentração de amostras pertencentes à classe n em função da amostra r . Conforme a Equação 4.5, o teorema de Bayes favorece uma classe que tem alta densidade na vizinhança da amostra desconhecida, ou se o custo de classificação errada e a probabilidade a priori é alta (MASTERS, 1995).

O maior problema com a abordagem de classificação de Bayes reside no fato de que a função de densidade de probabilidade $f dp_n(r)$ é normalmente desconhecida. Em quase todos os algoritmos de classificação estatística padrão, alguns conhecimentos sobre a distribuição da população de todas as variáveis aleatórias utilizadas na classificação deve ser conhecida ou razoavelmente assumida. Na maioria das vezes, a distribuição normal (gaussiana) é assumida, entretanto, a suposição de normalidade nem sempre pode ser seguramente justificada. Quando a distribuição não é conhecida e a distribuição real diverge consideravelmente da distribuição assumida, os métodos estatísticos tradicionais apresentam problemas de classificação, resultando em alta taxa de erro. Existe a necessidade de derivar uma estimativa de $f dp_n(r)$, a partir do conjunto de treinamento, em vez de apenas assumir distribuição normal. Uma forma de estimar a distribuição resultante de uma função densidade de probabilidade (FDP) é através do método de Parzen (1962). O caso univariado de FDP foi proposto por Parzen e depois foi estendido ao caso multivariado por Cacoullos (1966). O estimador multivariado $g(r)$, é definido conforme a Equação 4.6.

$$g(r_1, r_2, \dots, x_p) = \frac{1}{n \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p} \sum_{i=1}^n W\left(\frac{x_1 - x_{1,i}}{\sigma_1}, \frac{r_2 - r_{2,i}}{\sigma_2}, \dots, \frac{r_p - r_{p,i}}{\sigma_p}\right), \quad (4.6)$$

sendo $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, e σ_p os parâmetros de desvio padrão da média de probabilidade das variáveis aleatórias r_1, r_2, \dots, r_p , W é o kernel ou janela de Parzen, e ela é a função peso selecionada que possui características específicas (MASTERS, 1995; SPECHT, 1990) e n é o número total de amostras utilizadas no treinamento. Se todos os parâmetros de desvio padrão forem iguais ($\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_p = \sigma$) e o kernel W for gaussiano, o estimador multivariado será representado pela Equação 4.7.

$$g(r) = \frac{1}{(2\pi)^{p/2} n \sigma^p} \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\|r - r_i\|^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.7)$$

sendo r o vetor de variáveis aleatórias e r_i é o i -ésimo vetor de treinamento. A Equação 4.7 representa a média das distribuições multivariadas, na qual cada distribuição é centrada em um exemplo de treinamento distinto. Vale a pena mencionar que a suposição de um kernel gaussiano não implica que a FDP global seja gaussiana. Entretanto, podem ser usadas outras janelas de Parzen (MASTERS, 1995). À medida que o tamanho amostral n aumenta, o estimador FDP de Parzen aproxima-se assintoticamente da função de densidade verdadeira.

4.2.1 Operação da Rede

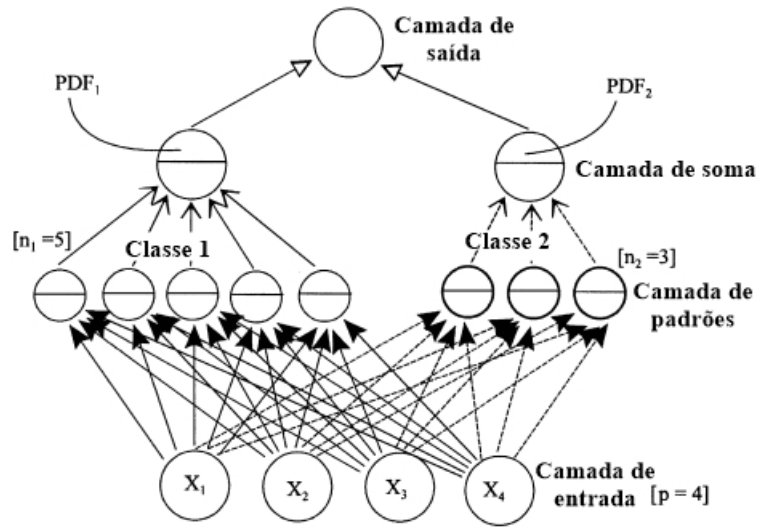
Considere a arquitetura da rede neural mostrada na Figura 14 com quatro neurônios (nós) ($p = 4$) na camada de entrada, duas classes de população (classe 1 e classe 2), cinco exemplos de treinamento pertencentes à classe 1 ($n_1 = 5$) e três exemplos à classe 2 ($n_2 = 3$) na camada conhecida como camada de padrões. A camada a seguir, camada de soma, contém um neurônio para cada classe. Por fim, a última camada, a camada de saída contém um neurônio que opera por meio de um limiar trivial, selecionando o maior valor resultante da camada da soma.

O treinamento do PNN é realizado da seguintes forma. Para cada amostra de treinamento dr de uma classe, é inserido um neurônio na camada de padrões associado a mesma classe. Logo, o número de neurônios na camada de padrões é igual ao número de amostras de treinamento. Os pesos sinápticos (d_i) entre os neurônios de entrada e o da camada de padrões são iguais aos valores dos atributos da amostra de treinamento dr .

O procedimento de classificação do PNN segue os seguintes passos. Primeiramente uma amostra x é apresentada na camada de entrada, que a envia para os neurônios da camada de padrões. Nessa etapa, o PNN, por meio da janela de Parzen (função de ponderação W), produz um sinal de ativação de cada neurônio da camada padrão, conforme a Equação 4.8. Nota-se que em cada neurônio é calculada a distância entre a amostra x e uma amostra de treinamento dr e o resultado passa por um kernel Gaussiano.

$$F_{k,i}(dr_j) = \frac{1}{(2\pi)^{(p/2)} \sigma^p} \exp\left(\frac{\|x - d_i\|^2}{\sigma^2}\right). \quad (4.8)$$

Figura 14 – Fluxo de informação em uma rede neural probabilística.



Fonte: adaptado de [Masters \(1995\)](#)

Subsequentemente, os sinais de ativação de cada neurônio da camada de padrões são somados e aplica-se a parte restante da equação do estimador de Parzen para obter o valor da função de densidade de probabilidade estimada da população de uma classe particular, conforme a Equação 4.9, onde h_i é a probabilidade a priori, n_i é o número de neurônios da categoria C_i e C é o número de categorias.

$$p_i(dr_j) = \frac{h_i}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} F_{k,i}(dr_j), \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (4.9)$$

Se o custo de classificação errada (c_i) e as probabilidades *a priori* forem iguais entre as duas classes, e as classes forem mutuamente exclusivas (isto é, nenhum caso pode ser classificado em mais de uma classe) e exaustivas (isto é, o conjunto de treinamento abrange todas as classes de forma justa), a ativação dos neurônios da camada de soma será igual à probabilidade a posteriori de cada classe. Os resultados dos dois neurônios da camada de soma são então comparados e o maior valor é alimentado para a frente para o neurônio de saída, resultando na classe selecionada e a probabilidade de que este exemplo pertença a essa classe ([MASTERS, 1995](#)).

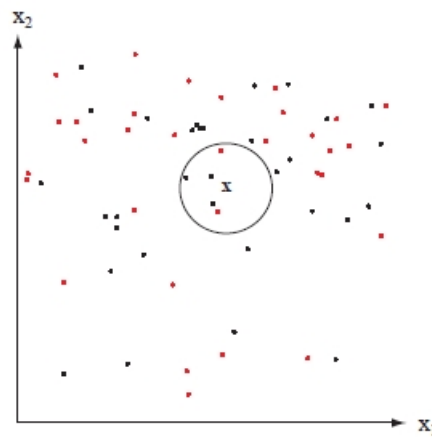
O parâmetro mais importante a ser determinado para obter um PNN ótimo é o desvio padrão ($\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_p$) das variáveis aleatórias, que normalmente se considera que são iguais entre si. Um procedimento direto envolve a seleção de um valor arbitrário de σ 's durante o treinamento e avaliá-lo durante uma etapa de validação usando dados distintos daqueles usados para treinamento. Este procedimento é repetido para vários valores de σ e é escolhido o valor que produz a menor taxa de erro de classificação na etapa de validação.

(percentagem de exemplos que foram classificados incorretamente) (MASTERS, 1995).

4.3 kNN - *k-Nearest Neighbors*

O kNN é uma técnica de classificação de padrões baseada em distância (DUDA; HART; STORK, 2000). Nesse tipo de classificador o aprendizado é baseado na analogia. Para determinar a classe de um elemento, o kNN procura k elementos do conjunto de treinamento que estejam mais próximos deste elemento desconhecido, ou seja, que tenham a menor distância (Figura 15) (DUDA; HART; STORK, 2000).

Figura 15 – Classificação utilizando o kNN.



Fonte: (DUDA; HART; STORK, 2000).

Existem várias métricas de distância, sendo a distância euclidiana a mais utilizada. A Equação 4.10 mostra essa medida, onde x e y são duas amostras com n atributos cada (DUDA; HART; STORK, 2000).

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}. \quad (4.10)$$

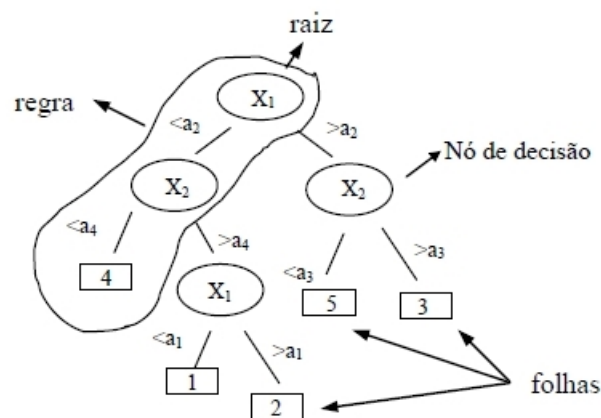
Para estimar a classe de um novo padrão X , o algoritmo KNN calcula os k -vizinhos mais próximos a X e classifica-o como sendo da classe que aparece com maior frequência dentre os seus k -vizinhos. Durante a fase de classificação do KNN, algumas vezes ocorre um problema, onde, dado um padrão de teste X , os seus k -vizinhos mais próximos são de uma mesma classe e o algoritmo não consegue decidir com qual das classes entre k -vizinhos mais próximos ele deve associar a amostra X . Uma forma de resolver essa situação é rodar a amostra X novamente reduzindo o número de vizinhos até haver um desempate entre as classes (DUDA; HART; STORK, 2000).

O KNN possui algumas deficiências como o armazenamento de todos os padrões de treinamento na memória e também exige um grande esforço computacional para base de dados grande (DUDA; HART; STORK, 2000).

4.4 Árvores de Decisão

Árvores de decisão são algoritmos utilizados na classificação de padrões baseados na ideia de dividir para conquistar: um problema complexo é decomposto em subproblemas mais simples e a mesma estratégia é aplicada recursivamente a cada subproblema. Dessa forma, a capacidade de descrição de uma árvore vem da divisão do espaço definido pelos atributos em subespaços, onde cada subespaço está associado a uma classe (QUINLAN, 1988). O ponto de partida de uma árvore de decisão é chamado de nó raiz e consiste em todo o conjunto de aprendizado, e está no topo da árvore. Um nó é um subconjunto do conjunto de atributos, e pode ser terminal (nó folha) ou não terminal (nó de divisão). Tais estruturas podem ser observadas na Figura 16 (GAMA, 2004).

Figura 16 – Estruturas da árvore de decisão.



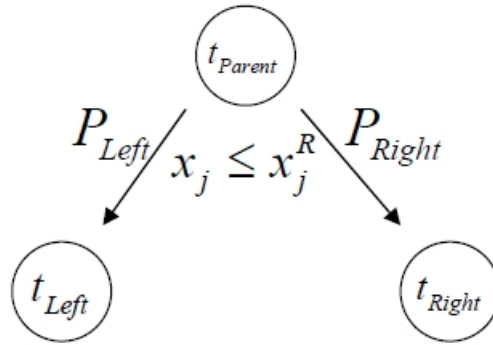
Fonte: adaptado de Gama (2004)

No processo de treinamento da árvore, o critério de divisão deve ser maximizado até que um subconjunto esteja associado a uma classe. O critério utilizado para realizar as partições é o da utilidade do atributo para a classificação. Aplica-se, por este critério, uma determinada regra para avaliar o ganho de informação de cada atributo. A partir desta aplicação, inicia-se um novo processo de partição. Nos casos em que a árvore é usada para classificação, os critérios de partição mais conhecidos são baseados na entropia e índice Gini (BREIMAN et al., 1984). Existem vários algoritmos de classificação que utilizam a árvore de decisão, entretanto neste trabalho será utilizado o algoritmo CART.

4.4.1 Algoritmo CART

O princípio do algoritmo CART baseia-se na ideia de utilizar a partição recursiva binária. Suas principais características consistem em definir o conjunto de regras para dividir cada nó da árvore; decidir quando a árvore está completa; associar cada nó terminal a uma classe (BREIMAN et al., 1984). Seja t_p um nó a ser dividido denominado nó-pai e t_l , t_r os nós filhos à esquerda e a direita, respectivamente. Logo o processo de divisão é ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Divisão do nó da árvore de classificação.



Fonte: Gama (2004).

Considerando a base de dados de treinamento representada pela matriz X com M número de atributos x_j e N amostras. Seja o vetor de classes Y composto por um total de k classes. A árvore de classificação é construída de acordo com uma regra de divisão da base de dados de treinamento em partes menores. Cada vez que os dados forem divididos em duas partes, os nós filhos deverão ter máxima homogeneidade, que é definida pela maximização da função impureza, mostrada na Equação 4.11:

$$\Delta i(t) = i(t_p) - E|i(t_c)|, \quad (4.11)$$

sendo $i(t)$ a função impureza, t_p é o nó pai e t_c são os nós filhos (à direita t_r e à esquerda t_l), E é a entropia, que caracteriza o grau de impureza nos dados. A entropia é uma medida da falta de homogeneidade dos dados de entrada em relação a sua classificação. Assumindo que P_l e P_r são as probabilidades dos nós filhos, a Equação 4.11 pode ser escrita como:

$$\Delta i(t) = i(t_p) - P_l i(t_l) - P_r i(t_r). \quad (4.12)$$

Portanto, utilizando o algoritmo CART, cada nó busca resolver o seguinte problema

de maximização:

$$\begin{aligned} \arg \max \quad & [i(t_p) - P_l i(t_l) - P_r i(t_r)] . \\ & x_j \leq x_j^R, j = 1, \dots, M \end{aligned} \quad (4.13)$$

A Equação 4.13 implica que o algoritmo pesquisará todos os valores possíveis de todas as variáveis na matriz X que melhor obedecem ao critério de divisão $x_j \leq x_j^R$ e que maximizará a alteração da medida de impureza. A próxima questão importante é como definir a função de impureza $i(t)$. Em teoria, existem várias funções de impureza, mas apenas duas delas são amplamente utilizadas na prática: regra de divisão de Gini (utilizada nesse trabalho) e regra de divisão de Twoing (GAMA, 2004).

4.4.2 Regra de divisão de Gini

A regra de divisão de Gini (ou índice de Gini) é uma regra amplamente utilizada e usa a seguinte função de impureza $i(t)$ (GAMA, 2004):

$$i(t) = \sum_{k \neq l} p(k|t)p(l|t), \quad (4.14)$$

sendo $k, l = 1, \dots, k$ o índice da classe k e do nó t , $p(k|t)$ é a probabilidade condicional da classe k pertencer a um nó t . Substituindo a função de impureza Gini da Equação 4.14 na Equação 4.12 têm-se a seguinte variação da medida de impureza (GAMA, 2004):

$$\Delta i(t) = - \sum_{k=1}^k p^2(k|t_p) + P_l \sum_{k=1}^k p^2(k|t_l) + P_r \sum_{k=1}^k p^2(k|t_r). \quad (4.15)$$

Então o algoritmo utilizando a regra de divisão de Gini buscará resolver o seguinte problema de maximização (GAMA, 2004):

$$\begin{aligned} \arg \max \\ x_j \leq x_j^R, j = 1, \dots, M \end{aligned} \left[- \sum_{k=1}^k p^2(k|t_p) + P_l \sum_{k=1}^k p^2(k|t_l) + P_r \sum_{k=1}^k p^2(k|t_r) \right]. \quad (4.16)$$

A cada iteração, o algoritmo CART encontrará a melhor divisão através do critério Gini. Esse processo deve ser repetido até que a divisão seja impossível ou interrompida. Após esse processo aplica-se a etapa de pós-podagem para encontrar a árvore com o menor custo, ou seja, aquela que possui menor taxa de erro e menor complexidade (GAMA, 2004).

4.5 SVM

Support Vector Machines (SVM) é uma técnica de aprendizagem de máquina baseada na otimização matemática e na teoria de aprendizagem estatística. O SVM também é baseado na ideia de separação dos dados por meio de hiperplanos a fim de determinar as classes de cada amostra (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008). Para uma melhor compreensão do método, inicialmente será abordado o problema de duas classes linearmente separáveis e posteriormente será estendido para resolver o problema mais geral de classes não linearmente separáveis.

Seja $x_i = 1, 2, \dots, N$ o vetor característica da base de dados de treinamento X , que pertencem a duas classes linearmente separáveis *classe1* e *classe2*. O objetivo é a concepção de um hiperplano tal que classifica corretamente todo o conjunto de treinamento, que pode ser expresso pela Equação 4.17.

$$g(x) = w^T x + w_0 = 0, \quad (4.17)$$

sendo w o vetor de pesos m -dimensional e w_0 é o termo independente. A Figura 18 ilustra a tarefa de classificação com duas possíveis soluções de hiperplano, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra. Ambos os hiperplanos satisfazem à tarefa de classificação para o conjunto de treinamento. No entanto, a escolha do hiperplano definitivo é realizada com o objetivo de aumentar a generalização do classificador, ou seja, sua capacidade de identificar corretamente dados desconhecidos. Baseado nessa ideia, a melhor escolha para o hiperplano seria aquele representado por uma linha cheia na Figura 18. A razão disto é que esse hiperplano cria a maior margem de separação entre as duas classes, de modo que nenhuma classe tenha preferência na classificação.

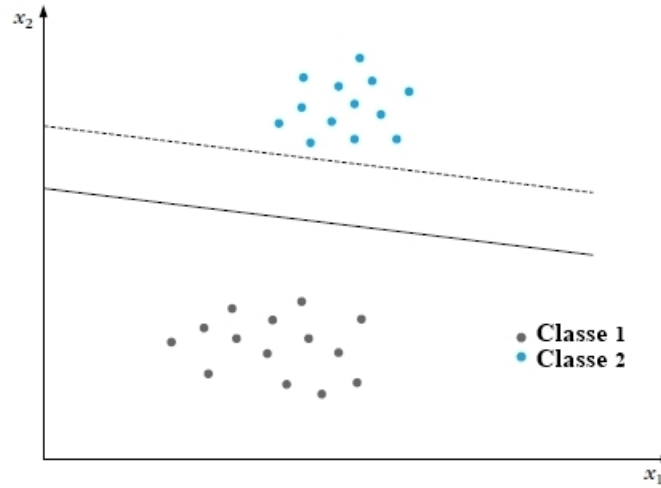
Assim, cada hiperplano pode ser caracterizado pela sua direção (determinada por w) e sua posição exata no espaço (determinada por w_0). O critério de escolha para o hiperplano de um classificador seria aquele que tenha a mesma distância em relação aos pontos mais próximos das duas classes *classe1* e *classe2* (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008).

Nos hiperplanos mostrados na Figura 19, observam-se que as margens são $2z_1$ na direção 1, e $2z_2$ na direção 2. O objetivo é selecionar a direção que dá a máxima margem possível. Logo o hiperplano que possui maior capacidade de generalização e máxima margem possível é o da direção 2. A distância de um ponto a um hiperplano, Z , é dada pela Equação 4.18 (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

$$z = \frac{|g(x)|}{\|w\|}. \quad (4.18)$$

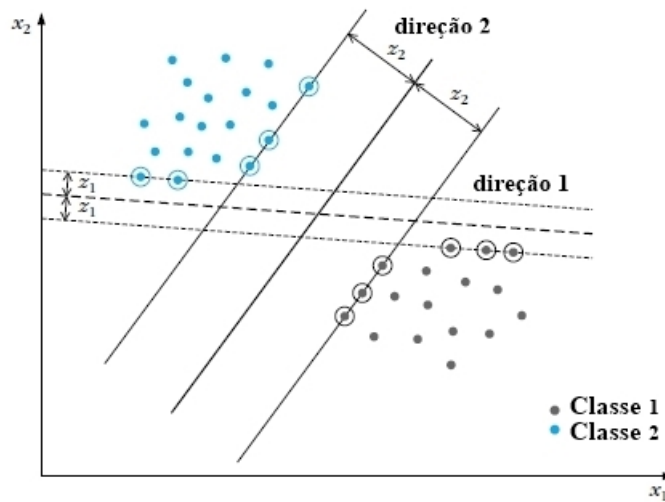
Os valores de w e w_0 podem ser escalonados tal que os valores de $g(x)$ para os pontos das classes *classe1* e *classe2* mais próximos ao hiperplano (Figura 19) sejam iguais a 1 e -1 , respectivamente, sendo isto equivalente a:

Figura 18 – Exemplo de um problema de duas classes linearmente separáveis, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra.



Fonte: Theodoridis e Koutroumbas (2008).

Figura 19 – Exemplo de um problema de duas classes linearmente separáveis com duas soluções possíveis, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra.



Fonte: adaptado de Theodoridis e Koutroumbas (2008).

- Possuir a margem igual a $\frac{1}{\|w\|} + \frac{1}{\|w\|} = \frac{2}{\|w\|}$
- Exigir que:

$$w^T x + w_0 \geq 1, \quad \forall x \in \text{classe1},$$

$$w^T x + w_0 \leq -1, \quad \forall x \in \text{classe2}.$$

Considere que cada amostra x_i é associada a uma classe y_i (+1 para *classe1* e -1 para *classe2*). É necessário calcular os parâmetros w que minimizem a energia sujeita à restrição de margem, representada pelas Equações 4.19 e 4.20 (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

$$\text{Minimizar} \quad \hat{C}(w, w_0) \equiv \frac{1}{2} \|w\|^2 \quad (4.19)$$

$$\text{Sujeito a :} \quad y_i(w^T x_i + w_0) \geq 1, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.20)$$

onde $\hat{C}(w, w_0)$ é uma função de custo a ser minimizada, de forma que a margem seja maximizada. As Equações 4.19 e 4.20 representam um problema de otimização não linear sujeita a um conjunto de desigualdades que devem satisfazer às condições de Karush-Kuhn-Tucker (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008), Equações 4.21 a 4.24.

$$\frac{\partial}{\partial w} = Lg(w, w_0, \lambda) = 0, \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial w_0} = Lg(w, w_0, \lambda) = 0, \quad (4.22)$$

$$\lambda_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.23)$$

$$\lambda_i [y_i(w^T x_i + w_0) - 1] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.24)$$

onde λ é o vetor de multiplicadores de Lagrange, e $Lg(w, w_0, \lambda)$ é a função de Lagrange definida na Equação 4.25:

$$Lg(w, w_0, \lambda) = \frac{1}{2} w^T w - \sum_{i=1}^N \lambda_i [y_i(w^T x_i + w_0) - 1]. \quad (4.25)$$

Combinando as Equações 4.21, 4.22 e 4.25, resulta nas Equações 4.26 e 4.27:

$$w = \sum_{i=1}^N \lambda_i y_i x_i. \quad (4.26)$$

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i y_i = 0 \quad (4.27)$$

A Equação 4.26 define o valor do vetor de pesos w a partir de uma combinação linear das amostras x_i associadas ao multiplicador de Lagrange λ_i . Apenas as amostras associadas aos multiplicadores de Lagrange não nulos serão utilizadas no cálculo do vetor de pesos. Tais amostras são conhecidas como vetores suporte e o hiperplano criado pelos vetores

de peso é denominado máquina de vetor suporte (*Support Vector Machine*). Os vetores suporte estão sobre um dos dois hiperplanos definidos pela Equação 4.28 (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

$$w^T x + w_0 = \pm 1. \quad (4.28)$$

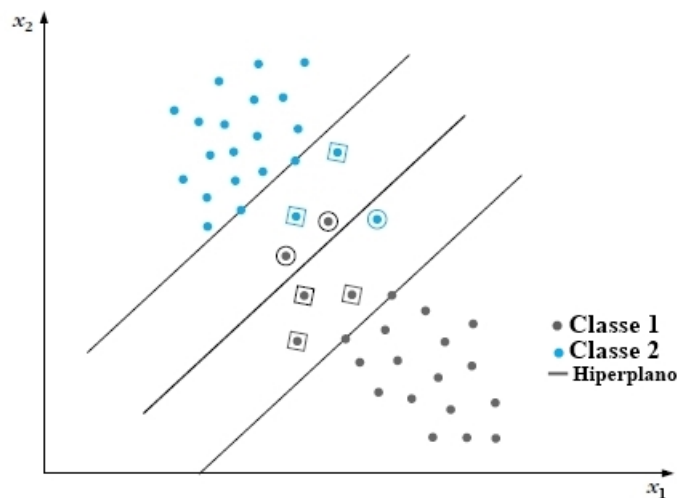
Em outras palavras, eles são os vetores de treinamento mais próximos do hiperplano e constituem os elementos críticos do conjunto de treinamento. A componente de translação do hiperplano, w_0 , pode ser calculada utilizando a Equação 4.28 apenas para multiplicadores de Lagrange positivos.

Os N multiplicadores de Lagrange podem ser obtidos através da tarefa de otimização da dualidade de Lagrange, o qual geralmente é resolvido por programas de otimização quadrática. A função a ser maximizada não depende explicitamente da dimensão do vetor de características, uma vez que as amostras de treinamento são representadas por meio de um produto interno. Após o cálculo dos multiplicadores de Lagrange, o hiperplano pode ser determinado por meio da Equação 4.26 (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008).

4.5.1 Classes não Linearmente Separáveis

Quando as classes não são linearmente separáveis, como ilustrado na Figura 20, a configuração descrita acima não é válida. Nesse caso, o hiperplano não é capaz de definir uma fronteira entre as duas classes, sem que haja erro na classificação (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008).

Figura 20 – Exemplo de um problema de duas classes não linearmente separáveis, no qual x_1 e x_2 representam os atributos de cada amostra.



Fonte: Theodoridis e Koutroumbas (2008).

Lembrando que a margem é definida como a distância entre o par de hiperplanos paralelos, descritos pela Equação 4.29:

$$w^T x + w_0 = \pm 1, \quad (4.29)$$

os vetores (amostras) de treinamento agora pertencem a uma das três categorias (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

- Vetores localizados fora da margem e que estão corretamente classificados. Estes vetores cumprem as restrições da Equação 4.20.
- Vetores localizados dentro da margem e estão corretamente classificados, representados por quadrados na Figura 20, e eles satisfazem a Inequação 4.30:

$$0 \leq y_i(w^T x + w_0) < 1. \quad (4.30)$$

- Vetores que são erroneamente classificados, representados por círculos na Figura 20, e satisfazem a Inequação 4.31:

$$y_i(w^T x + w_0) < 0. \quad (4.31)$$

Todos os três casos descritos acima podem ser representados pela Inequação 4.32, adicionando um novo conjunto de variáveis (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

$$y_i(w^T x + w_0) \geq 1 - \xi_i, \quad (4.32)$$

onde a primeira categoria de vetores corresponde a $\xi_i = 0$, a segunda a $0 < \xi_i \leq 1$ e a terceira a $\xi_i > 1$. As variáveis ξ_i são conhecidas como “variáveis de folga”. A tarefa de otimização é fazer com que a margem seja a maior possível mantendo o número de pontos com $\xi_i > 0$ no menor valor possível. Em termos matemáticos, isso é equivalente a minimizar uma função custo, conforme a Equação 4.33 (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

$$\hat{C}(w, w_0, \xi) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{i=1}^N I(\xi_i), \quad (4.33)$$

onde ξ é o vetor de parâmetros ξ_i e:

$$I\xi_i = \begin{cases} 1; & \xi_i > 0 \\ 0; & \xi_i = 0 \end{cases} \quad (4.34)$$

O parâmetro C é uma constante que controla a influência das amostras classificadas erroneamente na função de custo. A Equação 4.33 possui uma função $I(\cdot)$ descontínua, logo a tarefa de otimização se torna inviável. Dessa forma, escolhe-se otimizar uma função

semelhante dada pela Equação 4.35 (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008):

$$\text{Minimizar} \quad \hat{C}(w, w_0, \xi) \equiv \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{i=1}^N \xi_i \quad (4.35)$$

$$\text{Sujeito a :} \quad y_i(w^T x_i + w_0) \geq 1 - \xi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad e \quad \xi_i \geq 0 \quad (4.36)$$

A função Lagrange deste problema de otimização é:

$$L(w, w_0, \xi, \lambda, \mu) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{i=1}^N \xi_i - \sum_{i=1}^N \mu_i \xi_i - \sum_{i=1}^N \lambda_i [y_i(w^T x_i + w_0) - 1 + \xi_i] \quad (4.37)$$

Novamente, a função de Lagrange é representada na sua forma dual e o problema de otimização se torna no mesmo descrito para classes linearmente separáveis. Entretanto, todos os pontos que estão dentro da margem possuem $\xi_i > 0$ e $\lambda_i \neq 0$, sejam eles corretamente classificados ou não. De acordo com as condições de Karush-Kuhn-Tucker, os vetores com $\xi_i \neq 0$ possuem $\mu_i = 0$, levando a $\lambda_i = C$, que é o máximo valor possível de λ_i . Dessa forma, a maior contribuição para a formação do vetor de pesos w vem dos vetores que se encontram dentro da margem (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008).

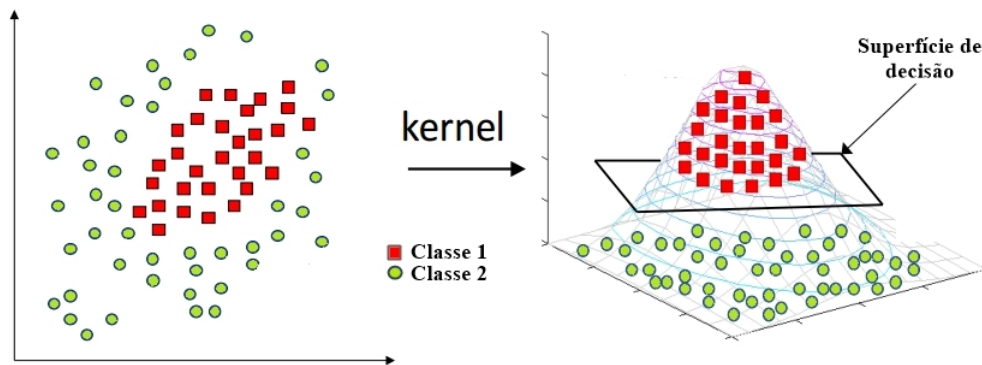
4.5.2 Truque do Kernel

O hiperplano ótimo do classificador SVM é determinado de maneira a maximizar a capacidade de generalização. Porém, se os dados de treinamento não forem linearmente separáveis, o hiperplano obtido pelo classificador pode ter baixo poder de generalização, mesmo que o hiperplano seja determinado de maneira ótima. Assim, para melhorar a separabilidade linear, o espaço original é mapeado em um espaço de dimensão mais alta chamado de espaço de características (ABE, 2010).

A vantagem de utilizar um kernel é que não é necessário tratar o espaço de características em alta dimensão explicitamente. Essa técnica é conhecida como truque do kernel. O truque do kernel possibilita que o espaço original seja mapeado em um espaço de produto escalar de alta-dimensão chamado espaço de características, onde os dados podem ser linearmente separáveis (ABE, 2010). Na Figura 21 é possível visualizar um exemplo de mapeamento de um espaço de baixa dimensão (bidimensional) para um espaço de dimensão mais alta (tridimensional). No espaço de dimensão mais alta é possível separar os dados com uma superfície linear.

A função de kernel é fundamental na localização de limites de decisão entre classes que formam fronteiras complexas. No entanto, a escolha de uma função de kernel adequada e os valores apropriados dos seus parâmetros podem afetar consideravelmente a performance do SVM. Os kernel mais comumente utilizados na literatura são o kernel Linear (que

Figura 21 – Mapeamento de dados para um espaço de características de dimensão mais alta, no qual cada eixo de coordenadas representa uma característica extraída do conjunto de dados.



Fonte: adaptado de (ABE, 2010).

Tabela 1 – Funções kernel linear e RBF

Nome	Função	Parâmetros livres
Linear	$K(x, x') = x^T x'$	Custo C
RBF	$K(x, x') = \exp(-\gamma \ x - x'\ ^2)$	$\gamma > 0$ e Custo C

é o SVM em sua forma original) e o kernel RBF (*Radial Base Function*), e eles são apresentados na Tabela 1.

O parâmetro γ controla a flexibilidade da função de kernel, valores pequenos de γ permitem ao classificador ajustar todos os rótulos havendo risco de sobre-ajustamento (*overfitting*). Por outro lado, valores grandes de γ reduzem o kernel para uma função constante, tornando impossível o processo de aprendizagem.

4.5.3 SVM Multi-Classes

Em sua essência, SVM é um classificador binário, ou seja, cada amostra só pode ser rotulada em uma de duas classes. No entanto, muitos problemas do mundo real são multi-classes, e podem envolver dezenas até centenas de classes. Para resolver esse impasse, é comum usar uma dessas duas estratégias (HSU; LIN, 2002):

- Um contra todos: neste método são construídos k modelos de SVM, onde k é o número de classes. O m -ésimo SVM é treinado com todas as amostras da classe m com rótulos positivos e todas as outras amostras são usadas como rótulos negativos.
- Um contra um: nesta abordagem são construídos $k(k - 1)/2$ classificadores, onde cada um é treinado com dados de duas classes.

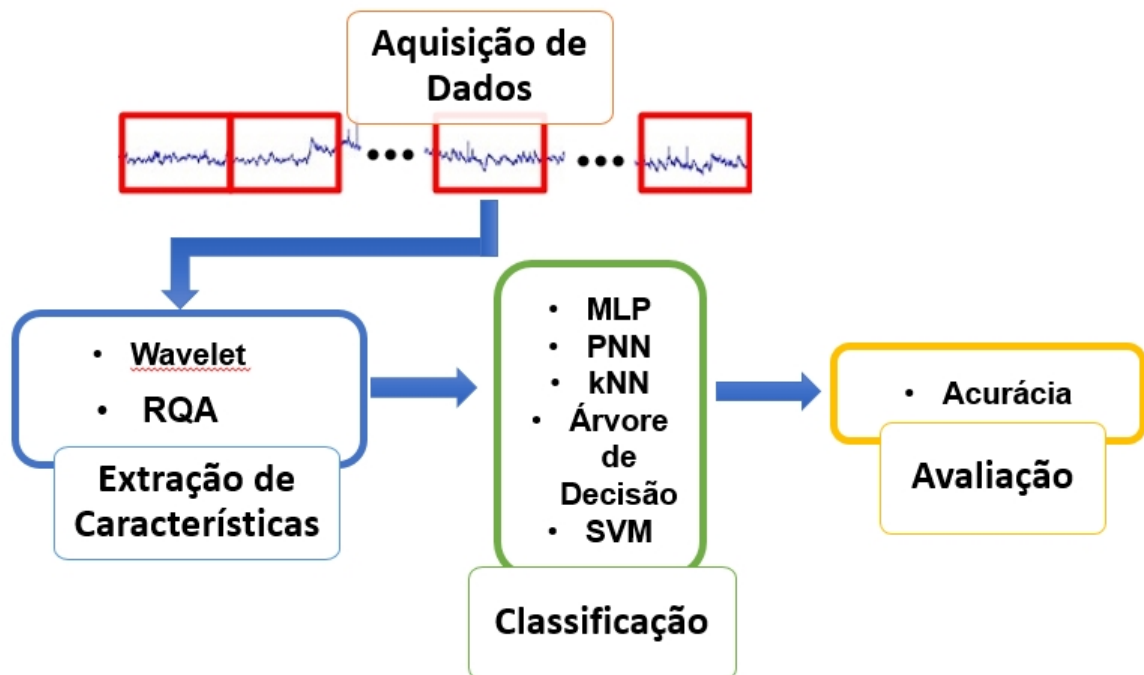
Neste trabalho foi usada a biblioteca libsvm ([CHANG; LIN, 2016](#)) para obter os modelos de SVM. Nela, as operações de multi-classes são realizadas implicitamente, sem a necessidade do usuário ter que criar cada SVM individual.

5 Metodologia de Análise

A análise da corrosão utilizando ferramentas de processamento de sinais e aprendizado de máquina é um campo de estudo promissor devido a escassez de pesquisas desenvolvidas nos últimos anos (COTTIS; HOMBORG; MOL, 2015). Alguns entraves contribuíram para esse cenário como a falta de instrumentos capazes de medir sinais de REL, o desenvolvimento de técnicas puramente eletroquímicas para análise da corrosão e a falta de integração de áreas de conhecimento relacionadas ao comportamento eletroquímico da corrosão e aprendizado de máquina (COTTIS, 2001; COTTIS; HOMBORG; MOL, 2015; HOU et al., 2016).

Neste capítulo são apresentadas as etapas usadas neste trabalho para detectar diferentes tipos de agentes corrosivos e identificar o tipo de corrosão acometida sobre a superfície do aço carbono. Para cumprir esses objetivos, foi realizada uma sequência de procedimentos que podem ser resumidos em quatro etapas: aquisição de dados, extração de características, classificação e métrica de avaliação de resultados, conforme observado na Figura 22.

Figura 22 – Diagrama das etapas realizadas neste trabalho



Fonte: o Autor.

Nas seções seguintes essas etapas serão descritas tanto para a identificação do tipo

de corrosão e tipo de substância corrosiva.

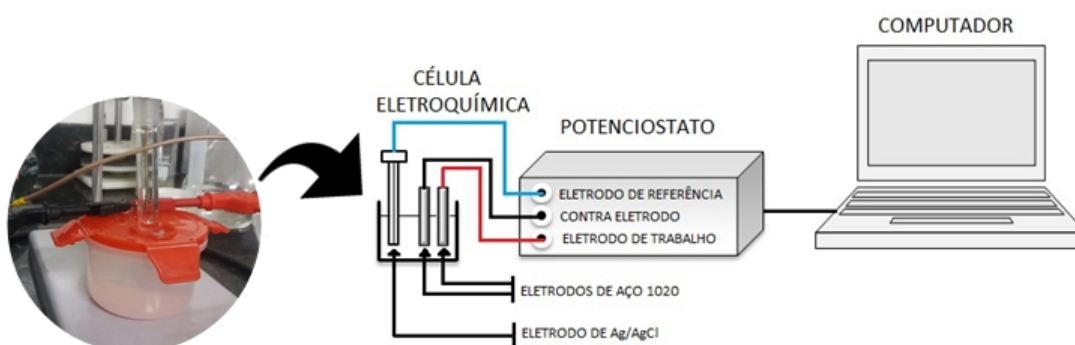
5.1 Aquisição de Dados

A etapa de aquisição de dados de REL por meio de aparatos experimentais é indispensável para a realização desse estudo. Essa etapa consiste na montagem de um aparato experimental chamado célula eletroquímica, constituída de um metal inerte imerso em uma solução aquosa que contenha íons em diferentes estados de oxidação. Serão utilizadas duas bases de dados distintas, uma para a determinação do tipo de corrosão (COTTA, 2006) e outra para os reagentes.

5.1.1 Aquisição de REL para a Identificação de Reagentes

Para a medição dos sinais de REL para detecção de agentes corrosivos foi utilizada uma célula eletroquímica e um potenciostato. Através da interface do software no computador, é possível armazenar e realizar operações matemáticas com os dados. A Figura 23 mostra um esquema com os instrumentos utilizados para a coleta dos dados. Neste aparato os erros decorrentes de problemas de amostragem e de interferências eletromagnéticas são prevenidos com o uso do potenciostato, que possui um filtro passa-baixas *anti-aliasing* e proteção dos circuitos com aterramento.

Figura 23 – Aparato experimental utilizando uma célula eletroquímica e um potenciostato.



Fonte: o Autor.

Célula eletroquímica é um aparato experimental constituído de um metal inerte imerso em uma solução aquosa que contém íons em diferentes estados de oxidação. A célula utilizada nesse trabalho consiste em dois eletrodos de aço AISI 1020 separados por uma distância de 5mm. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por intermédio da norma NBR NM 87 ([ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000](#)) classifica os aços-carbono e os de baixo teor em liga segundo os critérios adotados pelo AISI e SAE. Conforme o Instituto Americano de Ferro e Aço (*American Iron and Steel Institute* - AISI) e a Sociedade Internacional de Engenheiros Automotivos (*Society of Automotive Engineers* - SAE), o aço 1020 é constituído de aproximadamente 0,18 a 0,23% de carbono (*C*), de 0,3 a 0,6% de Manganês (*Mn*), de no máximo 0,040% de fósforo (*P*) e 0,050% de Enxofre (*S*). Dentre os metais empregados na indústria, o aço carbono 1020 possui uma grande amplitude de utilização. Portanto, ele foi usado neste trabalho por seu amplo uso e por estar amplamente exposto à deterioração ([GENTIL, 2003](#)).

Foram utilizados 18 pares de eletrodos de aço AISI 1020 como eletrodos de trabalho e contra eletrodos e o eletrodo de prata cloreto de prata (*Ag/AgCl*) como eletrodo de referência para as medições dos sinais elétricos. Os eletrodos de aço usados possuem área exposta padronizada de 18 mm² e foram devidamente isolados com resina epóxi e lixados com as lixas número 600 e 1200, para eliminar rugosidades e deixar a superfície metálica uniforme, prevenindo erros na medição do sinal. A Tabela 2 mostra os reagentes utilizados nesse trabalho e as diferentes concentrações, que são comuns estarem presentes em ambientes industriais, e algumas de suas aplicações.

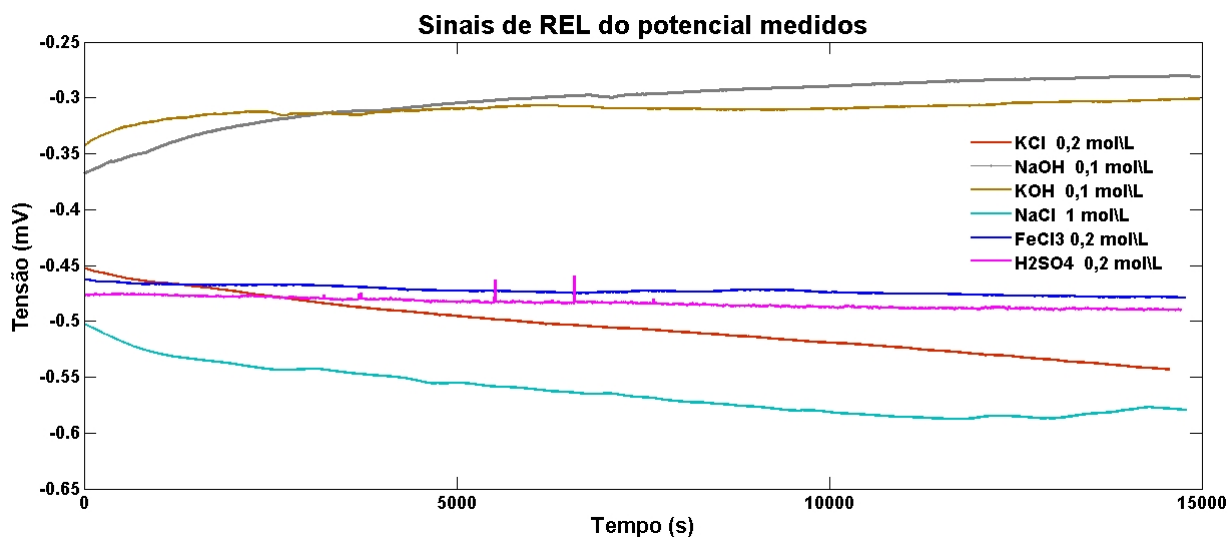
Tabela 2 – Reagentes utilizados e suas concentrações em soluções aquosas.

Reagente	Concentrações	Aplicação
<i>KCl</i>	0,2; 0,4 e 0,6 M	Produção de fertilizantes
<i>NaOH</i>	0,1; 0,2 e 0,3 M	Caldeiras
<i>KOH</i>	0,1; 0,2 e 0,3 M	Indústria petroquímica
<i>NaCl</i>	0,2; 0,6 e 1,0 M	Águas de resfriamento
<i>FeCl₃</i>	0,1; 0,2 e 0,3 M	Coagulante no tratamento de água
<i>H₂SO₄</i>	0,2; 0,3 e 0,4 M	Produção de fertilizantes

As aquisições dos sinais de REL do potencial foram obtidas utilizando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 101 Metrohm com precisão de 0,2% tanto para a medição do potencial quanto da corrente. Esse instrumento é dotado de três conexões, sendo elas: eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência. Para a análise do ruído eletroquímico, foi realizada uma medição para cada concentração de reagente, totalizando 18 medições de 60 minutos cada, sendo que as soluções permaneceram em repouso, sem qualquer movimento ou vibração. A frequência de amostragem usada foi de 4 Hz, tal que

cada medição possui 14400 pontos. A Figura 24 mostra um conjunto de sinais de REL medidos para cada tipo de substância corrosiva.

Figura 24 – Exemplos de sinais de REL medidos para cada tipo de reagente.



Fonte: o Autor.

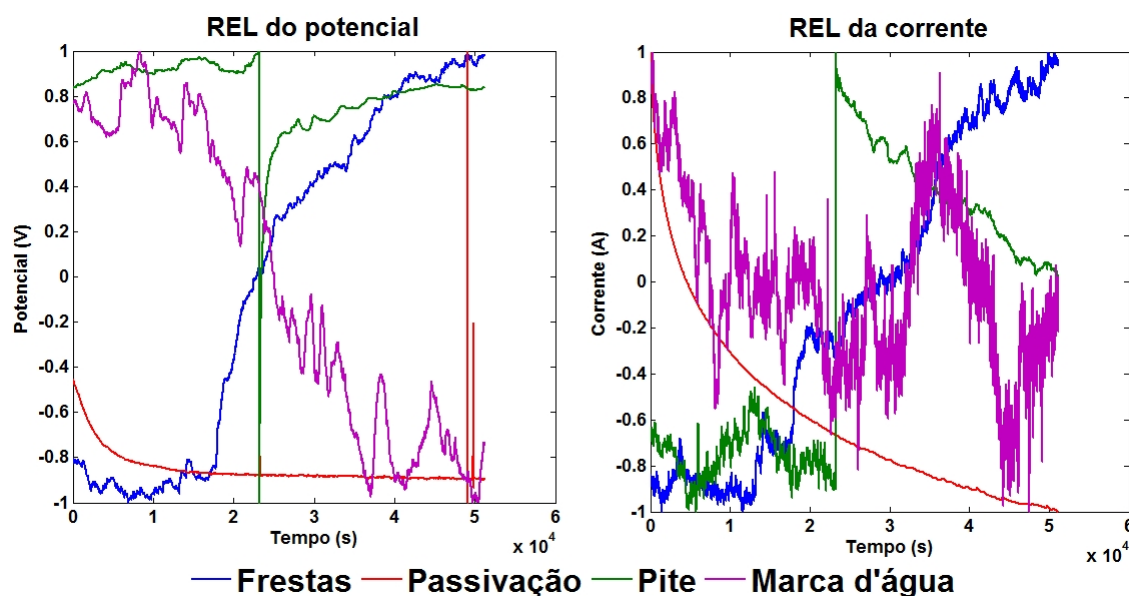
5.1.2 Aquisição de REL para a Identificação do Tipo de Corrosão

A aquisição dos sinais de REL pode ser realizada utilizando uma célula eletroquímica e um conversor A/D no lugar do potenciostato (COTTA, 2006). Neste trabalho foi utilizada a base de dados de sinais de REL descrita em Cotta (2006), que foi gentilmente disponível para a realização deste trabalho. Em seu trabalho, foram medidos e armazenados os sinais de potencial e, indiretamente, os de corrente de diferentes tipos de corrosão utilizando também a configuração de célula eletroquímica descrita anteriormente. A célula utilizada nesta etapa consiste em dois eletrodos de aço AISI 1040 como eletrodos de trabalho e contra eletrodos nominalmente idênticos revestidos com termocontrátil e com área exposta de $499,512\text{mm}^2$. O eletrodo de referência utilizado é o Ag/AgCl . Através da interface do conversor A/D, ligado à célula eletroquímica, com o computador, é possível armazenar e realizar operações matemáticas com os dados.

Conforme o AISI e a SAE, o aço 1040 é constituído de aproximadamente 0,37 a 0,44% de carbono (C), de 0,6 a 0,9% de Manganês (Mn), de no máximo 0,040% de fósforo (P) e 0,050% de Enxofre (S). Dentre os metais empregados na indústria, o aço carbono 1040 também possui uma grande amplitude de utilização. Suas principais aplicações são em componentes mecânicos como engrenagens, eixos, virabrequins, eixos-comando, pinos guia, anéis de engrenagem, colunas, catracas, capas, na construção de oleodutos e gasodutos (GENTIL, 2003).

Para a coleta dos dados, os eletrodos de aço foram imersos em solução passivante de Na_3PO_4 com concentração de 0,02 M (mol/L) por 24 horas e frequência de amostragem de 1 Hz. Depois desse tempo, foi adicionado a solução de $NaCl$ com concentração de 0,34 M para iniciar o experimento em solução agressiva por um período de aproximadamente de 120 horas e frequência de amostragem de 1 Hz (COTTA, 2006). Todas as medidas foram obtidas a temperatura ambiente. A formação e crescimento do filme passivo e a ocorrência da corrosão foram analisados através do potencial e corrente do ruído em função do tempo de imersão. Os sinais de ruído eletroquímico da corrente e do potencial foram gravados por um conversor A/D fabricado pela DataTranslation® modelo DT9822R (COTTA, 2006). A Figura 25 mostra os sinais de REL da corrente e do potencial medidos para cada tipo de corrosão. Como os seus valores possuem escalas muito diferentes, os sinais foram normalizados dentro de uma mesma faixa de valores com o objetivo de preservar sua “forma” e facilitar sua observação.

Figura 25 – Sinais de REL do potencial e da corrente medidos para cada tipo de corrosão.



Fonte: Cotta (2006)

5.2 Extração e Seleção de Características

Pode-se pensar que quanto maior o número de atributos para representar um padrão, maior o poder discriminatório do classificador. Entretanto, nem sempre isso é verdade. A seleção de características é uma técnica que busca encontrar o subconjunto de atributos mais relevantes do conjunto original, de acordo com um critério de avaliação (DUTRA, 1999), de forma a evitar o uso de atributos pouco úteis que possam, inclusive, prejudicar nas tarefas de identificação.

Para a seleção dos atributos mais significativos, foi utilizado neste trabalho o algoritmo SBS, que é um algoritmo de busca que inicia com um conjunto completo de atributos e em cada iteração remove o atributo que menos impacta na função critério estabelecida (nesse caso a função é a acurácia, que indica a porcentagem de amostras classificadas corretamente), restando apenas os atributos mais significativos (DUTRA, 1999). O SBS foi utilizado em conjunto com uma MLP com 20 neurônios na camada oculta, taxa de aprendizado igual a 0,001 e 1000 épocas de treinamento, usando o algoritmo de Levenberg- Marquardt (YU; WILAMOWSKI, 2011) para treinamento.

A seguir são indicados os atributos avaliados para cada técnica de extração de características.

5.2.1 Atributos Extraídos pela Transformada Wavelet

O método utilizando transformada wavelet foi inspirado no trabalho de Jian et al. (2013), que não só usou características extraídas pela wavelet, como também outros atributos, e de outros trabalhos que usaram outras características derivadas da transformada wavelet. Porém, as características wavelet são as mais marcantes, por isso foi escolhido o nome de wavelet neste trabalho para fácil associação.

Na seleção de características foram avaliados os seguintes atributos da wavelet: coeficientes de detalhe e de aproximação, energia e entropia; e dos dados crus foram obtidos: relação entre desvio padrão e média, curtose, relação entre a derivada e a média e a resistência ao ruído eletroquímico. Para a seleção, as características foram obtidas de pacotes de dados sem sobreposição compostas por 1024 pontos dos sinais de REL do potencial e da corrente para a classificação do tipo de corrosão. Para a identificação de tipos de agentes corrosivos os dados foram obtidos de pacotes de dados compostos por 960 pontos sem sobreposição. O número de pontos deve ser o mesmo para cada pacote de dados, pois isso influenciará diretamente no cálculo dos coeficientes wavelet. Portanto, para garantir a confiabilidade nos resultados de classificação, é necessário que todas as amostras tenham o mesmo tamanho (PERCIVAL; WALDEN, 2000).

O primeiro passo do método de análise de wavelets é remover a média de cada série temporal e definir a família wavelet correspondente (pai e mãe) (ABALLE et al., 1999). As características utilizadas nesta etapa foram calculadas a partir do sinal de potencial aplicando-se a Transformada Wavelet de Daubechies (db4) com decomposição em 8 níveis (ABALLE et al., 1999; JIAN et al., 2013; MOSHREFI; MAHJANI; JAFARIAN, 2014; RIOS et al., 2013). A principal característica da função de Daubechies é que o seu formato é mais adequado ao tipo de sinal de REL (BERTOCCI et al., 1997).

Foram utilizadas rotinas disponíveis na biblioteca Wavelet ToolboxTM do Matlab[®] para o cálculo dos coeficientes de detalhe e aproximação, bem como os valores de energia

e entropia conforme descritos na Seção 3.5.2. Para os sinais referentes à classificação do tipo de corrosão, essas características foram extraídas do REL do potencial e da corrente. Para a identificação do tipo de reagente essas características foram extraídas apenas do REL do potencial.

5.2.2 Atributos Extraídos pela Teoria do *Shot-Noise*

A fim de se realizar uma análise comparativa com os atributos usados no trabalho de Jian et al. (2013), foram extraídos dos sinais de REL os seguintes atributos conforme a teoria do *Shot-Noise* descrita na Seção 3.4: resistência ao ruído eletroquímico (R_n), frequência dos eventos (f_n) e a carga (q), além dos atributos wavelet usados em (JIAN et al., 2013).

O valor da constante de Stern-Geary (B) utilizado neste trabalho foi 0,02608, conforme Cotta (2006). Esse valor foi calculado usando os declives de Tafel (β_a e β_c) de 120mV descritos na Seção 3.3 (COTTA, 2006). Se este valor for alterado, então ele irá modificar os resultados da taxa de corrosão, da carga característica, da resistência ao ruído e da frequência dos eventos, demonstrando a importância de ser calculado ou estimado corretamente (COTTA, 2006).

Como não foi possível realizar os experimentos das curvas de Tafel para cada tipo de reagente e suas concentrações, essa análise está restrita somente aos dados de REL relacionados ao tipo de corrosão.

5.2.3 Atributos Extraídos pelo RQA

Os atributos do RQA foram extraídos tanto dos sinais utilizados para a classificação dos tipos de corrosão quanto para a identificação de tipos de reagentes. Dessa forma, o RQA também foi usado para extrair características dos sinais de REL. As medidas extraídas através do pacote de rotinas do software RQA (WEBBER; ZBILUT, 2005) foram descritas na Seção 3.6.2. Foi utilizada a abordagem de seleção de características sobre os atributos do RQA.

5.3 Métricas de Avaliação

Dadas as diversas técnicas pertencentes ao campo de aprendizado de máquina, a tarefa de classificação consiste na construção de um modelo classificador utilizando dados conhecidos com o objetivo de determinar o valor de classe para instâncias não rotuladas (THEODORIDIS; KOUTROUMBAS, 2008). Para contrastar divergências e similaridades entre modelos classificadores, definiram-se métricas e critérios para que subsequente a elaboração do modelo, seus desempenhos possam ser analisados.

Neste trabalho a métrica acurácia foi utilizada para comparar e avaliar o desempenho dos diferentes classificadores. A acurácia é a capacidade do modelo em determinar rótulos de classes corretos para instâncias novas ou desconhecidas. Ou seja, é a porcentagem entre o número de instâncias classificadas corretamente (N_c) e o número total de instâncias de teste (N_t), conforme a Equação 5.1 (HAN; KAMBER; PEI, 2011):

$$A_c = \frac{N_c}{N_t} \times 100 \quad (5.1)$$

Além destas medidas, é possível elaborar uma matriz de confusão, fornecendo ainda mais informações sobre a acurácia do modelo. Em uma matriz de confusão, o eixo horizontal determina os valores de classe corretos enquanto o eixo vertical denota os valores de classe atribuídos pelo classificador. Desta forma, as quantidades de instâncias classificadas corretamente são dispostas na diagonal principal, enquanto os outros elementos representam os exemplos classificados incorretamente (HAN; KAMBER; PEI, 2011). Um exemplo pode ser visto na Figura 26, que representa os resultados da classificação de imagens de animais, cujas classes são representadas por *Gato* e *Cão*. O resultado do classificador é representado pelas linhas horizontais denominadas de Classe Prevista. Neste caso, 23 e 68 instâncias foram classificadas corretamente nas classes *Gato* e *Cão*, respectivamente e 7 instâncias da classe *Gato* foram erroneamente classificadas como *Cão* pelo classificador.

Figura 26 – Exemplo de Matriz de confusão para duas classes.

		Classe Real	
		Gato	Cão
Classe Prevista	Gato	23	10
	Cão	7	68

Fonte: o Autor

As métricas utilizadas foram selecionadas de acordo com as principais publicações relacionadas a este trabalho (HOU et al., 2016; JIAN et al., 2013) a fim de se realizar um estudo comparativo entre os métodos de análise do REL.

5.4 Avaliação de Parâmetros dos Classificadores

A validação cruzada (*cross validation*) é um método comumente utilizado na avaliação da acurácia de um classificador. Neste método, a base de dados inicial é particionada para gerar as bases de dados de treinamento e de teste (HAN; KAMBER; PEI, 2011).

Na k -validação cruzada (*k-fold cross validation*), a base de dados inicial é aleatoriamente dividida em k partições de mesmo tamanho. A acurácia corresponde à média dos percentuais de acerto de k iterações. Em cada iteração, cada uma das k partições geradas forma a base de dados de teste e as $k - 1$ partições restantes, a base de dados de treinamento (HAN; KAMBER; PEI, 2011).

Utilizando a validação cruzada com 3 partições, os parâmetros dos classificadores foram ajustados em cada rodada a fim de se maximizar a acurácia sobre o conjunto de treino e, possivelmente, sobre o conjunto de teste. As seguintes configurações foram testadas, tanto para a classificação de tipos de corrosão quanto para a identificação de substâncias corrosivas: para o MLP foi usado um treinamento utilizando o Levenberg-Marquardt, taxa de aprendizado de 0,001, 1000 épocas e foram avaliados diferentes quantidades de neurônios na camada oculta (1 a 50 neurônios). Para o PNN foi testado diferentes valores de desvio padrão das gaussianas (0,1 a 1,0, com passo 0,1). Para o kNN foi utilizada a distância euclidiana e variado o valor de k (1 a 10). Para o SVM-L e SVM-RBF foram avaliados diferentes valores do custo c (0 a 10, com passos de 0,5). Entretanto, adicionalmente diferentes valores de γ (0.01 a 0.025, com passos de 0.005) foram avaliados para o caso do SVM-RBF. No caso da árvore de decisão foi utilizada a implementação do Matlab, a qual não requisita nenhuma configuração do usuário.

Para cada rodada, foram selecionados os parâmetros de cada técnica que maximizavam a acurácia sobre os *folds* de treinamento, e estes foram usados para classificar os exemplos dos *folds* de teste.

6 Resultados e Discussões

Nesse capítulo são descritos e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados para a identificação do tipo de corrosão e dos agentes corrosivos.

6.1 Base de Dados do Tipo de Corrosão

A seguir os passos de seleção de características e identificação do tipo de corrosão. A base de dados usada nesta seção é a mesma descrita na Subseção 5.1.2.

6.1.1 Seleção de Características para Identificação do Tipo de Corrosão

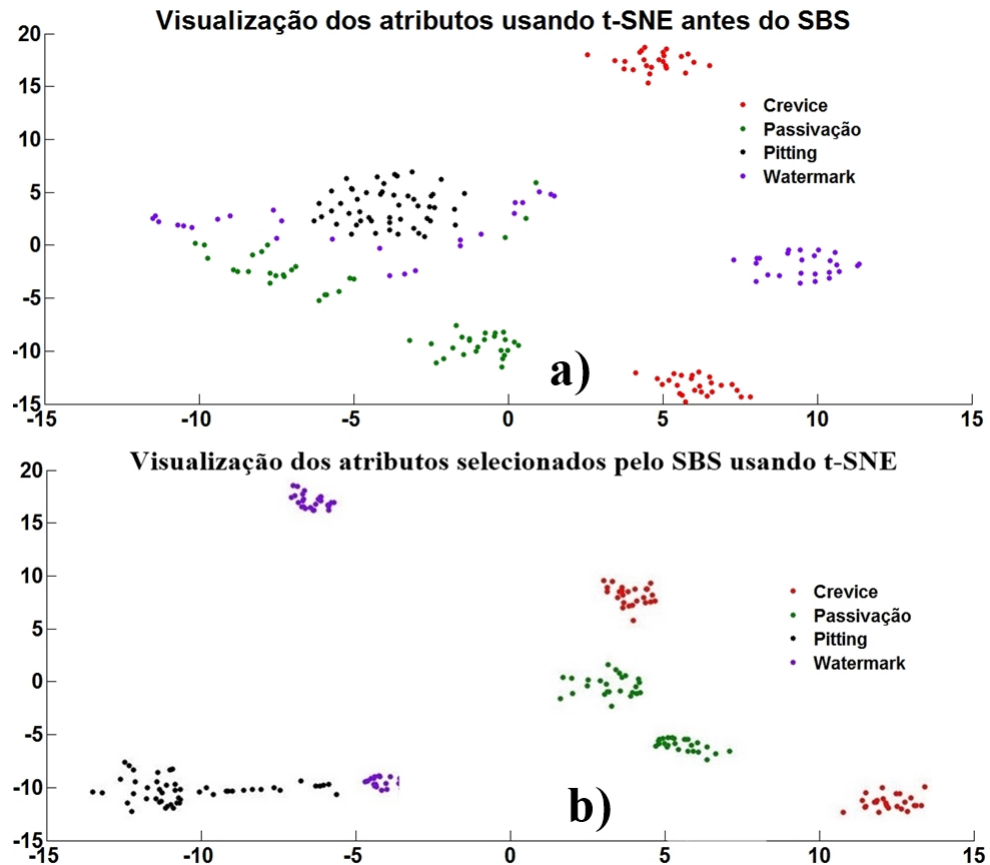
Na tarefa de seleção de características para a identificação do tipo de corrosão foram utilizados um conjunto de treinamento com 132 exemplos e um conjunto de teste com 68 exemplos, totalizando 200 exemplos selecionados de diferentes partes do sinal amostrado, porém garantindo que todas as quatro classes possuíssem a mesma quantidade de amostras. Os atributos foram padronizados pela média e desvio padrão obtidos do conjunto de treinamento, de forma que a distribuição de cada um tenha média zero e desvio padrão igual a um (FACELI et al., 2011).

Usando a metodologia apresentada na Seção 5.2 para seleção de características, os atributos, obtidos por meio da Transformada Wavelet, selecionados pelo SBS foram: entropia, energia e resistência ao ruído eletroquímico, resultando num vetor de características com 35 elementos (8 de entropia e 9 de energia para cada sinal de tensão e de corrente, e um de resistência ao ruído eletroquímico). Na Figura 27 são mostrados em gráficos 2D a eficiência das características selecionadas para a separação das amostras dos diferentes tipos de corrosão. A Figura 27 mostra a separação dos dados. Como observado, usando os dados das características selecionadas é possível visualizar com mais clareza a separação entre as diferentes classes do que utilizando todos os atributos extraídos dos sinais de ruído eletroquímico.

Para a construção desses gráficos foi utilizada uma técnica de redução de dimensionalidade, cujo mapeamento mantém relações de vizinhança no conjunto de dados, ou seja, se a instância p é vizinha de q no espaço original, o ponto mapeado p também deve ser vizinho de q em dimensões reduzidas do espaço. Para esta finalidade utilizou-se a técnica *t-Distributed Stochastic Neighbor Embedding* (t-SNE), que produz um dos melhores mapeamentos em termos de preservação de vizinhanças (FADEL et al., 2015; INGRAM; MUNZNER, 2015).

Semelhantemente, utilizando as características extraídas do RQA descritas na Seção

Figura 27 – Visualização dos atributos derivados do wavelet na tarefa de identificação do tipo de corrosão usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).



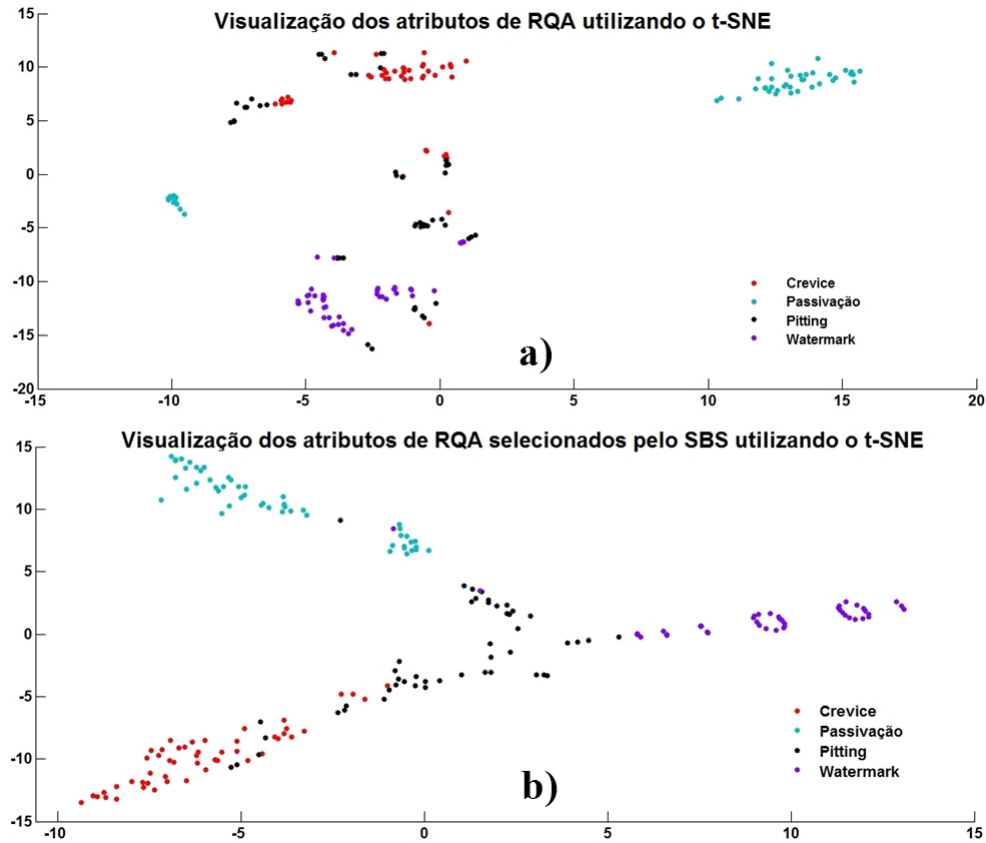
Fonte: o Autor.

3.6, os atributos selecionados pelo SBS foram: a Taxa de Recorrência (R) e o Determinismo (D). Na Figura 28 são mostrados em gráficos 2D a eficiência das características selecionadas para a separação das amostras dos diferentes tipos de corrosão utilizando as características do RQA. Em a) é mostrado o gráfico para visualização de todos os atributos do RQA descritos na Seção 3.6.2 e em b) apenas os atributos selecionados pelo SBS. Pode-se observar que a separação entre as diferentes classes não é tão clara quanto para o caso da wavelet.

6.1.2 Identificação do Tipo de Corrosão

Para treinar cada um dos classificadores do Capítulo 4 foi realizado o seguinte procedimento. Inicialmente, foram obtidos 48 exemplos para cada um dos quatro tipos de corrosão, cada um deles compostos pelas 35 características selecionadas na Seção 5.2. As características foram extraídas de pacotes de dados sem sobreposição de 1024 pontos, dos

Figura 28 – Visualização dos atributos do RQA na tarefa de identificação do tipo de corrosão usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).



Fonte: o Autor.

sinais de REL do potencial e da corrente, sendo estes pacotes selecionados de diferentes partes do sinal amostrado. Após esta etapa, os exemplos foram estratificados em 3 folds de dados, com 64 exemplos cada. Em seguida, foram executadas 3 rodadas de teste para cada classificador, sendo que para cada rodada foram utilizados 2 folds para treino e 1 fold para teste. Os atributos foram padronizados pela média e desvio padrão.

A Tabela 3 mostra os valores da acurácia obtidos por cada técnica em cada rodada quando utilizando as características extraídas pela wavelet, sendo realçado em negrito os melhores resultados.

Como pode ser observado, todos os algoritmos obtiveram uma acurácia média acima de 95%, com exceção da árvore de decisão. O SVM linear (SVM-L) obteve média e desvio padrão da acurácia ligeiramente melhor do que dos outros classificadores, seguido do MLP e SVM-RBF. O kNN e o PNN, que são técnicas mais simples de serem implementadas, alcançaram resultados tão bons quanto o SVM, sendo uma opção para casos onde se valoriza mais a simplicidade do que a eficácia.

Tabela 3 – Resultados dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando as informações baseadas em wavelet.

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	95,59%	97,66%	95,31%	100,00%	100,00%	100,00%
2	100,00%	100,00%	100,00%	78,13%	100,00%	90,47%
3	95,31%	92,97%	92,19%	96,88%	92,62%	98,43%
<i>Média</i>	96,97%	96,88%	95,83%	91,67%	97,54%	96,30%
<i>Desvio Padrão</i>	0,02	0,03	0,03	0,11	0,04	0,05

A árvore de decisão alcançou resultados elevados para a primeira e a terceira rodada, e obteve o pior resultado dos experimentos para a segunda rodada. Uns dos motivos podem ter sido a construção de uma árvore com pouca capacidade de generalização e o fato que a operação de padronização dos atributos pela média e desvio padrão não ter efeito nas árvores de decisão (FACELI et al., 2011), no entanto, foi observado em outros experimentos um efeito positivo da padronização sobre os demais classificadores. Os resultados elevados nos demais classificadores indicam que a metodologia apresentada foi efetiva para identificar os tipos de corrosão analisados.

Os resultados utilizando as características selecionadas pelo SBS foram comparados com os resultados obtidos com as características utilizadas em (JIAN et al., 2013), que é um dos poucos trabalhos que usam atributos extraídos de sinais de REL para classificação utilizando técnicas de aprendizado de máquina. As características utilizadas em (JIAN et al., 2013) foram a resistência ao ruído eletroquímico (R_n), a frequência dos eventos (fn), a carga (q) e a energia dos coeficientes de detalhe extraídos pela transformada wavelet. Utilizando estes atributos foram obtidos os resultados da Tabela 4, quando se empregou o mesmo procedimento anterior para treinar/validar e testar os classificadores (utilizando o mesmo conjunto de dados de REL).

Tabela 4 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando as características descritas em (JIAN et al., 2013).

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	89,06%	84,38%	73,44%	70,31%	71,87%	45,31%
2	85,15%	89,84%	82,81%	76,56%	85,93%	46,87%
3	76,56%	78,13%	70,31%	64,06%	53,12%	40,62%
<i>Média</i>	83,59%	84,11%	75,52%	70,31%	70,31%	44,27%
<i>Desvio Padrão</i>	0,06	0,05	0,06	0,06	0,16	0,03

A comparação entre as Tabelas 3 e 4 indica que as características obtidas por meio da Transformada Wavelet e selecionadas pelo SBS foram mais eficazes para identificar corretamente os tipos de corrosão. As principais diferenças entre as duas abordagens é o uso da informação entropia (usada no primeiro caso) e o uso da constante de Stern-Geary (usada no segundo caso). Em (JIAN et al., 2013) é usada a constante de Stern-Geary

(*B*), mas ela pode ser uma grande fonte de erro se seu valor não for estimado com precisão (AHMAD et al., 2014). Além disso, esse valor não é constante em alguns casos (POURSAEE, 2010).

Características extraídas dos sinais do REL por meio do RQA foram utilizadas em Hou et al. (2016) para a classificação de diferentes tipos de corrosão: passivação, *pitting* e corrosão uniforme. Utilizando os mesmos atributos (taxa de recorrência, determinismo, entropia e tamanho médio da linha diagonal) dos dados de REL citados em seu trabalho, obteve-se os resultados de classificação conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos do RQA conforme (HOU et al., 2016).

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	96,09%	96,09%	92,19%	90,63%	95,31%	84,37%
2	95,31%	96,88%	92,19%	87,50%	92,18%	85,93%
3	95,78%	97,75%	90,63%	82,81%	93,75%	78,12%
<i>Média</i>	95,37%	95,57%	91,67%	86,98%	93,75%	82,81%
<i>Desvio Padrão</i>	0,003	0,01	0,009	0,03	0,01	0,04

Para comparar os resultados foi utilizado o algoritmo SBS para selecionar os atributos mais discriminantes para a classificação de diferentes tipos de corrosão. Das características descritas na Seção 3.6.2, as selecionadas pelo SBS foram a taxa de recorrência e o determinismo, e os resultados de classificação são descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos do RQA selecionados pelo SBS.

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	96,88%	92,97%	93,75%	90,63%	90,62%	67,18%
2	96,09%	96,09%	92,19%	89,06%	92,18%	79,68%
3	95,16%	97,75%	89,06%	81,251%	93,75%	57,81%
<i>Média</i>	96,04%	94,01%	91,67%	86,98%	92,18%	65,22%
<i>Desvio Padrão</i>	0,008	0,01	0,02	0,05	0,01	0,06

Apesar de ter apresentado uma pequena queda na acurácia, os atributos selecionados pelo SBS reduzem o tamanho do vetor de padrões pela metade. Portanto, nas aplicações cujo custo computacional seja um fator determinante, o sistema pode ser analisado por meio das características selecionadas pelo SBS.

Comparando os resultados das quatro abordagens, observa-se uma ligeira vantagem das características obtidas pela wavelet na tarefa de identificação do tipo de corrosão. Para uma melhor análise dos resultados, a acurácia média do SVM-L na Tabela 3, que obteve o melhor resultado para a classificação do tipo de corrosão, é mostrada em uma matriz de confusão (Figura 29).

Figura 29 – Matriz de confusão do SVM linear na tarefa de identificação de tipo de corrosão.

Matriz de Confusão do SVM

Classe de Saída	1	48 25.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	2	0 0.0%	48 25.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	3	0 0.0%	0 0.0%	43 22.4%	0 0.0%	100% 0.0%
	4	0 0.0%	0 0.0%	5 2.6%	48 25.0%	90.6% 9.4%
		100% 0.0%	100% 0.0%	89.6% 10.4%	100% 0.0%	97.4% 2.6%
		1	2	3	4	
		Classe Alvo				

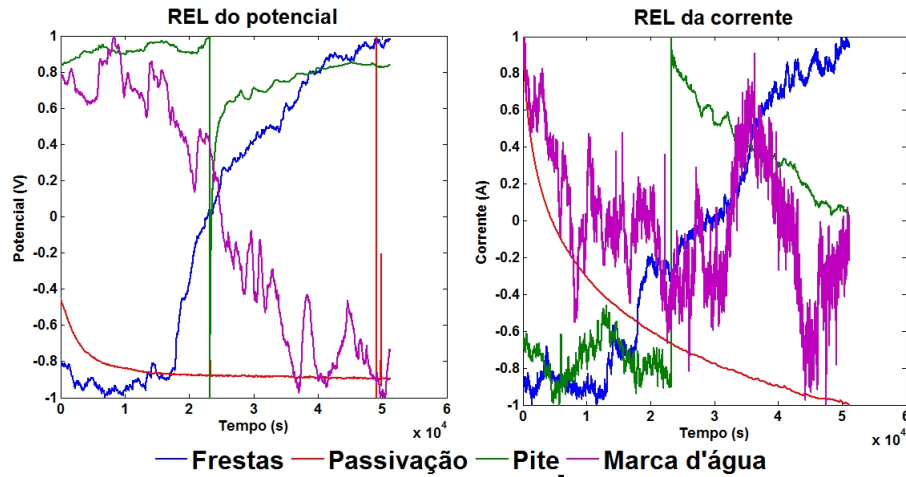
Fonte: o Autor.

Cada coluna nesta matriz é uma classe de saída e cada linha é uma classe desejada. Na diagonal da matriz (em verde) são mostradas as saídas que são iguais às classes alvo. Os elementos rosa claro indicam as saídas classificadas erroneamente. As caixas cinzentas são a acurácia de cada tipo de corrosão e a caixa azul é a acurácia média do SVM. Os números 1, 2, 3 e 4 indicam as classes de corrosão por frestas, passivação, *pitting* e marca d'água, respectivamente. Observando a matriz de confusão é possível identificar que apenas 5 amostras pertencentes à classe *pitting* foram classificadas erroneamente como *watermark* pelo SVM. Este erro poderia ser esperado através da inspeção da Figura 27, onde pode-se observar uma pequena margem de separação entre *pitting* e *watermark*. Observa-se também na Figura 29 que o SVM foi capaz de detectar a presença ou não de corrosão com alta acurácia, pois nenhum sinal de corrosão foi confundido com passivação, e vice-versa. Outro detalhe, embora em (JIAN et al., 2013) tenha sido alcançada uma acurácia de 100%, eles usaram 3 tipos de corrosão, ao invés de 4, e não continham a corrosão por *watermark*, que foi o maior motivo dos erros obtidos pelo SVM.

Os sinais podem ser observados no domínio do tempo no gráfico da Figura 30, que por conveniência foi repetida nesta seção. Observa-se que os sinais de REL das classes

pitting e *watermark* possuem alto grau de variabilidade, além disso, para o caso da corrosão por *pittings* o comportamento dos sinais de REL de tensão e de corrente são antagônicos. Enquanto a tensão se eleva, a corrente diminui e vice-versa.

Figura 30 – Sinais de REL medidos observados na mesma escala.



Fonte: o Autor.

Os mesmos experimentos de classificação foram realizados utilizando separadamente os atributos wavelet selecionados da tensão e da corrente. Observando os resultados das Tabelas 7 e 8, observa-se que os sinais de REL da tensão, no geral, foram mais eficientes para a realização da tarefa. Utilizando conceitos da teoria do *Shot-Noise*, Cottis (2001) propôs em seu trabalho que informações extraídas do REL da corrente seriam mais eficientes para a detecção da corrosão localizada. Entretanto, como observado nos resultados de classificação, ao extrair informações dos sinais de REL de tensão utilizando a transformada wavelet, os resultados são mais satisfatórios. Observando os sinais no gráfico da Figura 30, observa-se que por natureza do processo corrosivo, os sinais de corrente possuem variações mais abruptas no tempo, principalmente as classes *pitting* e *watermark*, o que pode acarretar em alta dispersão dos padrões de entrada dos classificadores. Em todo caso, o uso do sinal de potencial foi tão eficaz quando o uso dos dois tipos de sinais para identificar o tipo de corrosão. Isso indica que é possível usar um sistema de coleta de dados mais simples mantendo um desempenho semelhante na classificação.

6.2 Base de Dados do Tipo de Substâncias Corrosivas

A seguir os passos de seleção de características e identificação do tipo de substância corrosiva. A base de dados usada nesta seção é a mesma descrita na Subseção 5.1.1.

Tabela 7 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos extraídos do REL da tensão.

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	92,97%	87,50%	93,75%	93,75%	96,87%	75%
2	100,00%	91,41	100,00%	93,75%	87,30%	62,5%
3	100,00%	92,19	100,00%	96,88%	100,00%	59,37%
<i>Média</i>	97,66%	90,36%	97,92%	94,79%	94,72%	65,62%
<i>Desvio Padrão</i>	0,04	0,02	0,03	0,01	0,06	0,08

Tabela 8 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de corrosão usando os atributos extraídos do REL da corrente.

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	86,72%	97,66%	66,19%	98,44%	95,31%	75%
2	81,25%	95,31%	92,19%	82,81%	81,25%	62,5%
3	95,31%	94,53%	96,88%	98,44%	85,93%	58,73%
<i>Média</i>	87,76%	95,38%	85,42%	93,23%	87,50%	65,41%
<i>Desvio Padrão</i>	0,07	0,01	0,15	0,07	0,07	0,08

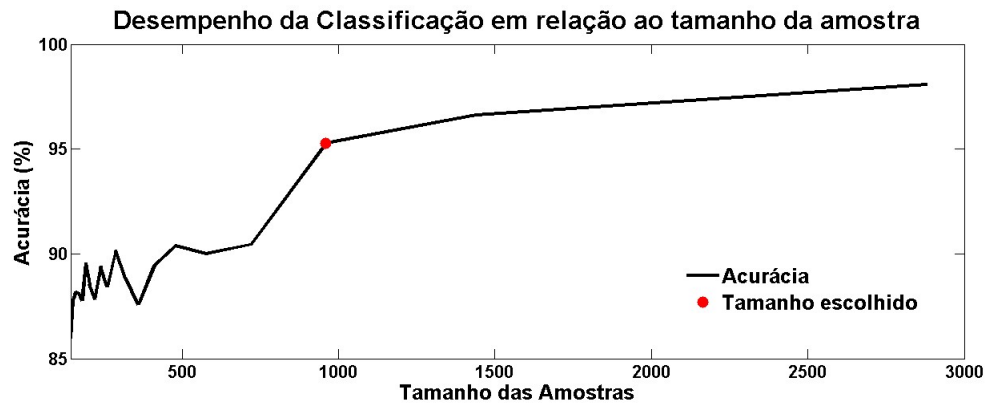
6.2.1 Tamanho Amostral e Seleção de Características para Identificação de Substâncias Corrosivas

As características utilizadas para identificar os tipos de reagentes são extraídas de vários segmentos de dados, porém há uma limitação na quantidade de dados coletados. Portanto, é importante definir o tamanho do segmento, pois poucos pontos por segmento fornecem pouca informação, mas, se for utilizado muitos pontos por segmento, não será possível avaliar adequadamente o método proposto. Assim, avaliam-se os segmentos de dados não sobrepostos na faixa de 144 a 2880 pontos, com incrementos de 144 pontos. Para este experimento foi utilizado um total de 14400 pontos igualmente distribuídos em todas as seis classes, onde 70% dos pontos foram utilizados para treino e os outros 30% para teste. O gráfico da Figura 31 mostra os valores de acurácia obtidos para diferentes números de pontos, quando usando uma rede neural MLP com 20 neurônios na camada oculta, taxa de aprendizado igual a 0,001 e 1000 épocas de treinamento, usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt para treinamento e as características de entropia e energia derivados da wavelet.

Idealmente, uma boa escolha seria usar um número grande de pontos por amostra. Entretanto, quanto maior o número de pontos, menor o número de exemplos disponíveis para treinamento e teste. Para encontrar um compromisso entre as duas quantidades, foram usadas amostras com 960 pontos, como indicado na Figura 31, totalizando em 15 exemplos para cada uma das 18 concentrações de reagente. Assim, é possível ter um número razoável de exemplos por classe.

Uma vez definido o tamanho do segmento, o próximo passo é a seleção dos atributos

Figura 31 – Acurácia em função do número de pontos de cada amostra.



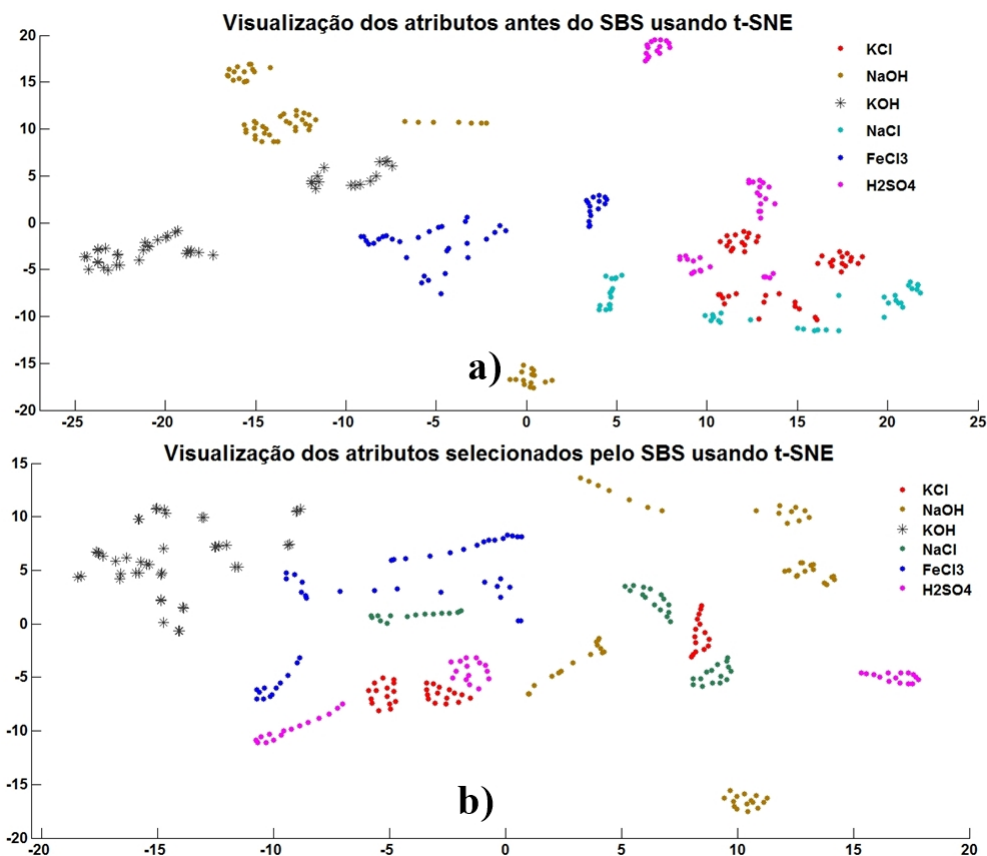
Fonte: o Autor.

mais significativos. Nesta etapa foi utilizado o algoritmo SBS, utilizando as mesmas configurações descritas na Seção 5.2. Para a tarefa de seleção foram utilizados um conjunto de treinamento com 180 exemplos e um conjunto de teste com 90 exemplos, totalizando 270 exemplos, porém garantindo que todas as seis classes possuísem a mesma quantidade de amostras. Os atributos foram padronizados pela média e desvio padrão obtidos do conjunto de treinamento, de forma que a distribuição de cada um tenha média zero e desvio padrão igual a um (FACELI et al., 2011).

Os atributos derivados da wavelet selecionados pelo SBS foram: entropia, coeficientes wavelets e energia, totalizando em um vetor de características com 27 elementos. A Figura 32 mostra o gráfico de visualização das amostras antes e depois da aplicação do SBS. Nota-se que antes da fase de seleção de características as classes dos ácidos KCl , $NaCl$ e H_2SO_4 se sobrepõem em alguns pontos do gráfico, o que pode indicar erros na classificação. Observando o gráfico resultante após a seleção de características, percebe-se que as classes citadas estão mais delimitadas, mostrando que os atributos selecionados pelo SBS são mais discriminantes.

Semelhantemente, utilizando as características extraídas do RQA descritas na Seção 3.6, os atributos selecionados pelo SBS foram: a Taxa de Recorrência (R), o Determinismo (D), a Entropia (E), a Laminaridade (L), o v_{max} e o Tempo de Aprisionamento (TT). Na Figura 33 são mostrados em gráficos 2D a eficiência das características selecionadas para a separação das amostras dos diferentes tipos de agentes corrosivos utilizando as características do RQA. Comparando os dois gráficos pode-se concluir que não houve muitas mudanças na separação das classes com a aplicação do SBS.

Figura 32 – Visualização dos atributos derivados do wavelet na tarefa de identificação do tipo de reagente usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).



Fonte: o Autor.

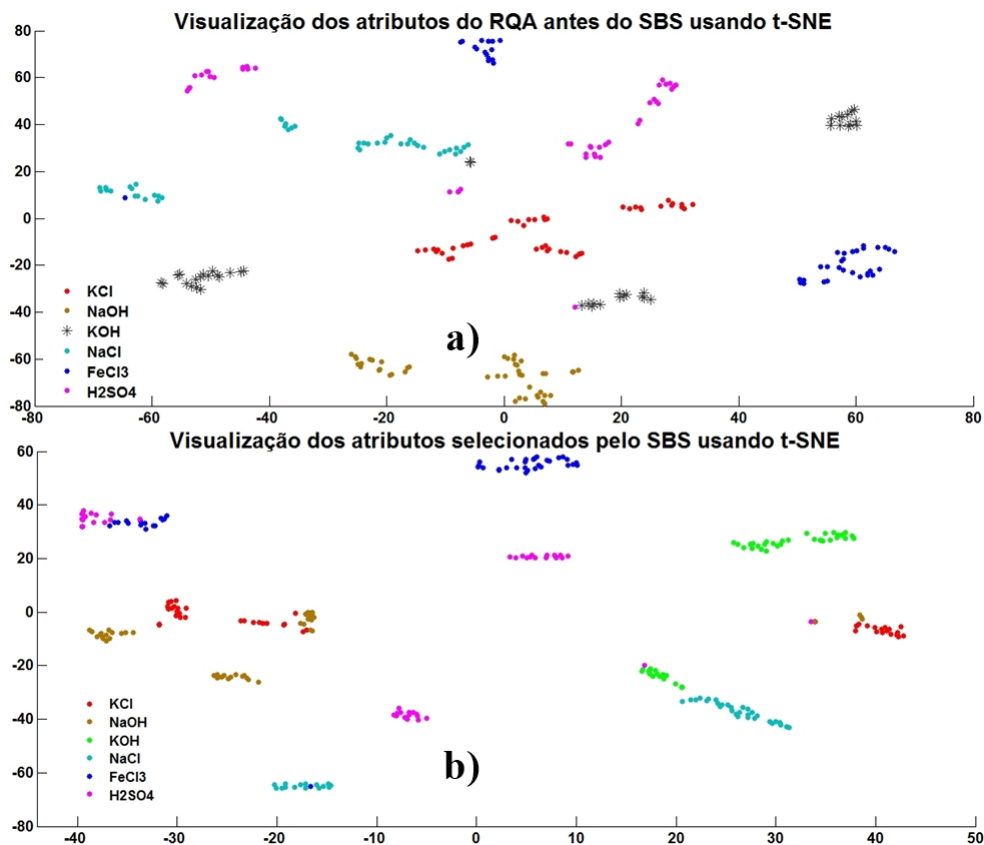
6.2.2 Identificação de Substâncias Corrosivas

Para treinar cada um dos classificadores, utilizando as características extraídas dos sinais de REL dos diferentes reagentes, foi realizado o seguinte procedimento. Inicialmente, cada um dos 18 sinais de REL foi dividido em 15 exemplos de 960 pontos cada, e formado 3 folds de dados, cada um contendo 5 exemplos de cada concentração de cada reagente. Nota-se que cada um dos reagentes é composto por 45 exemplos e cada fold desses reagentes possui 15 exemplos.

Para as características derivadas da wavelet, de cada exemplo foram extraídas as características selecionadas na Subseção 6.2.1, totalizando em um vetor de atributos com 27 elementos, e as características foram padronizadas pela média e desvio padrão. Em seguida, foram executadas 3 rodadas de teste para cada classificador, sendo que para cada rodada foram utilizados 2 folds para treino e 1 fold para teste.

A Tabela 9 mostra os valores da acurácia obtidos por cada técnica em cada rodada,

Figura 33 – Visualização dos atributos do RQA na tarefa de identificação do tipo de reagente usando o t-SNE com todas as características em a) e com apenas as características selecionadas em b).



Fonte: o Autor.

sendo realçado em negrito os melhores resultados.

Tabela 9 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de reagente usando os atributos da transformada wavelet.

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	95,55%	71,97%	90,48%	84,76%	87,66%	87,66%
2	97,77%	75,00%	94,29%	89,52%	94,28%	92,38%
3	95,55%	68,94%	86,67%	81,90%	91,42%	90,47%
Média	96,29%	71,97%	90,48%	85,40%	91,12%	90,17%
Desvio Padrão	0,008	0,030	0,030	0,038	0,033	0,023

Como nesse caso foram coletados apenas os sinais de REL do potencial e não foram realizados os ensaios eletroquímicos das curvas de Tafel, as características utilizadas em (JIAN et al., 2013) oriundas da teoria do *Shot-Noise* não foram possíveis de serem usadas nesta análise.

A Tabela 10 mostra os resultados da classificação de cada técnica quando se utilizam

as características extraídas pelo RQA, conforme [Hou et al. \(2016\)](#). Como observado na tabela, a árvore de decisão obteve acurácia média ligeiramente melhor do que outros classificadores.

Tabela 10 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de reagente usando as características do RQA usadas em ([HOU et al., 2016](#)).

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	91,11%	94,44%	94,44%	97,78%	83,33%	86,67%
2	92,22%	88,89%	90,00%	92,22%	88,88%	91,11%
3	78,89%	86,67%	88,89%	87,78%	81,11%	78,89%
<i>Média</i>	87,41%	90,00%	91,11%	92,59%	84,44%	85,56%
<i>Desvio Padrão</i>	0,074	0,040	0,029	0,050	0,040	0,061

Utilizando o SBS para selecionar os atributos do RQA mais discriminantes entre os descritos na Seção 6.2.1 para realizar a classificação de agentes corrosivos, obteve-se o resultado descrito na Tabela 11. Observa-se que houve uma ligeira melhora dos resultados em relação as características usadas em ([HOU et al., 2016](#)), embora que possa não ser o suficiente para justificar o aumento do número de atributos.

Tabela 11 – Resultado dos diferentes métodos para a identificação do tipo de reagente usando os atributos do RQA selecionados pelo SBS.

Rodada	MLP	PNN	kNN	Árvore	SVM-L	SVM-RBF
1	92,22%	92,22%	96,67%	95,56%	91,11%	87,77%
2	93,33%	95,56%	98,89%	95,56%	97,77%	90,00%
3	87,78%	83,33%	85,56%	86,67%	82,22%	76,66%
<i>Média</i>	91,11%	90,37%	93,70%	92,59%	90,37%	84,81%
<i>Desvio Padrão</i>	0,029	0,063	0,071	0,051	0,078	0,07

Os resultados nas Tabelas 9 e 10 indicam que ambas as abordagens, a transformada wavelet e RQA, apresentam uma alta precisão para realizar a detecção de substâncias corrosivas, mas a melhor acurácia média utilizando características da transformada wavelet foi ligeiramente melhor do que os resultados obtidos pelo RQA. Além disso, observa-se que o desempenho do MLP foi melhor ao usar recursos extraídos pela transformação wavelet, enquanto o kNN foi mais efetiva utilizando atributos obtidos pelo RQA. Isso indica que alguns classificadores são mais apropriados para determinados tipos de características do que outros.

Os resultados da MLP treinada com os atributos derivados da wavelet são mostrados na forma de matriz de confusão, na Figura 34, por ser a técnica que obteve o melhor resultado. É possível identificar que os erros de classificação aconteceram entre as classes dos reagentes correspondentes ao $NaCl$, KCl e H_2SO_4 . Este erro poderia ser esperado através da inspeção da Figura 32, na qual se observa uma pequena margem de separação entre essas classes. Além disso, essas três substâncias, nas concentrações utilizadas provocam a

corrosão do aço carbono utilizado, enquanto a passivação é provocada pelas bases $NaOH$ e KOH .

Figura 34 – Matriz de confusão do MLP na tarefa de identificação de tipo de corrosão.

Matriz de Confusão do MLP

1	41 15.2%	0 0.0%	0 0.0%	3 1.1%	0 0.0%	3 1.1%	87.2% 12.8%
2	0 0.0%	45 16.7%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
3	0 0.0%	0 0.0%	45 16.7%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
4	4 1.5%	0 0.0%	0 0.0%	42 15.6%	0 0.0%	0 0.0%	91.3% 8.7%
5	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	45 16.7%	0 0.0%	100% 0.0%
6	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	42 15.6%	100% 0.0%
	91.1% 8.9%	100% 0.0%	100% 0.0%	93.3% 6.7%	100% 0.0%	93.3% 6.7%	96.3% 3.7%
	1	2	3	4	5	6	
	Classe Alvo						

Classe de Saída

Fonte: o Autor.

6.3 Análise dos Resultados

Neste capítulo foi realizada uma série de experimentos para analisar diferentes técnicas aplicadas ao REL com o objetivo de realizar a classificação de diferentes tipos de corrosão localizada e a detecção de substâncias corrosivas. As técnicas de extração de características baseadas na transformada wavelet e na análise de quantificação de recorrência foram avaliadas por meio de um algoritmo de seleção de atributos mais discriminantes, o SBS, e por meio da eficácia de diferentes classificadores.

Para a classificação do tipo de corrosão localizada utilizando a transformada wavelet, os atributos mais discriminantes foram as medidas de entropia e energia, bem como a resistência ao REL. Essas características se mostraram eficientes na realização dessa tarefa, sendo que os melhores resultados foram dos classificadores SVM-L e MLP, que obtiveram uma acurácia média de 97,54% e 96,97%, respectivamente. Semelhantemente, os atributos

extraídos por meio da técnica de análise da quantificação de recorrência foram avaliados pelo SBS, e as características selecionadas foram a taxa de recorrência e o determinismo. Ao avaliar tais características por meio de diferentes classificadores, o melhor resultado foi do MLP, que obteve uma acurácia média de 96,04%.

Em seguida, a mesma análise foi realizada para a identificação de substâncias corrosivas. Como neste caso, por limitações experimentais, os sinais de REL foram coletados durante uma hora, foram realizados experimentos para definir o tamanho amostral, a fim de se ter um compromisso entre o tamanho e o número de amostras. Os resultados indicaram que amostragem de 960 pontos é suficiente para realizar a tarefa de classificação. Em seguida, foram avaliados os atributos obtidos por meio da transformada wavelet e selecionados pelo SBS (entropia, coeficientes wavelet e energia). Os resultados indicaram que o MLP é o classificador mais eficiente para a realização dessa tarefa, alcançando uma acurácia média de 96,29%. Semelhantemente, utilizando a técnica da análise de quantificação de recorrência, os atributos selecionados foram: a taxa de recorrência, o determinismo, a entropia, a laminaridade, o v_{max} e o tempo de aprisionamento. Neste caso, o classificador mais eficiente foi o kNN, que obteve uma acurácia média de 93,70%.

A partir dos resultados experimentais conclui-se que utilizando técnicas baseadas na transformada wavelet e no RQA, pode-se extrair informações úteis do REL a fim de realizar as tarefas de classificação de tipos de corrosão localizada e de identificação de substâncias corrosivas. As análises demonstraram que a transformada wavelet é a mais eficiente para isto, entretanto, a escolha do classificador também é um fator importante e não deve ser desconsiderado. Em todo caso, foi observado que na maioria das vezes a rede MLP foi a mais efetiva para realizar a identificação de forma correta.

7 Conclusão e Trabalhos Futuros

Este trabalho apresentou uma análise de diferentes técnicas para identificar tipos de corrosão localizada e agentes corrosivos através dos sinais de ruído eletroquímico. Foi observado que as características extraídas da transformada Wavelet, entropia e energia foram as mais discriminativas para realizar esta tarefa.

Após a análise dos resultados obtidos para os cinco classificadores avaliados, constatou-se que todos os cinco algoritmos obtiveram uma acurácia média acima de 90%, quando usando os atributos derivados de wavelet, para realizar a tarefa de classificação do tipo de corrosão, sendo que o SVM alcançou uma acurácia média ligeiramente melhor que os outros classificadores nesta tarefa, seguido de perto pelo MLP.

Destaca-se também a utilização do algoritmo SBS para seleção das características mais discriminantes, tanto para o RQA quanto para a transformada wavelet, pois observou-se um pequeno aumento da acurácia quando o mesmo foi utilizado.

Em relação à classificação de agentes corrosivos, constatou-se que o MLP foi o algoritmo com os melhores resultados, apresentando uma acurácia média de 96,19% quando usando as características derivadas da wavelet.

Nos trabalhos de [Jian et al. \(2013\)](#) e [Hou et al. \(2016\)](#) são descritas técnicas semelhantes. Entretanto, nos sistemas corrosivos estudados em ambos os trabalhos, apenas um tipo de corrosão localizada (pite) é abordado. Como observado nos resultados de classificação, ao analisar diferentes tipos de corrosão localizada, erros podem ser inseridos. Desta forma, este trabalho destaca a importância do uso de ferramentas de processamento de sinais e aprendizado de máquina para selecionar os melhores atributos que retornarão resultados mais satisfatórios na etapa de classificação de sinais de REL. Também foi observado que para o caso de identificação do tipo de corrosão, a informação do potencial elétrico retorna uma acurácia num patamar semelhante ao uso dos dois tipos de sinal de REL (corrente e potencial). Isso possibilita o uso de sistemas de aquisição de dados mais simples, com somente a coleta de potencial, e que podem ser tão eficazes quando os que usam os dois tipos de sinais.

Em relação à identificação de agentes corrosivos, não foram encontrados na etapa de revisão de literatura trabalhos com este objetivo utilizando dados de REL. Portanto, esta análise foi uma contribuição deste trabalho, na qual pode ser observado que foi alcançando um índice alto de acerto na identificação do tipo de reagente.

7.1 Trabalhos Futuros

Para pesquisas futuras acredita-se que outros métodos de análise podem ser empregados tais como a Transformada de Hilbert, conceitos da teoria do caos, comparação entre diferentes tipos de wavelet-mãe, bem como a combinação das técnicas descritas neste trabalho.

Para a identificação de agentes corrosivos, destaca-se a possibilidade de aumentar o banco de dados coletando sinais de REL de corrente e utilizando um tempo maior de medição. Dessa forma, problemas como o tamanho e número de amostras por classe podem ser prevenidos.

Para que as análises se aproximem mais do contexto industrial, uma proposta seria a utilização de eletrodos rotatórios, que são sistemas úteis de simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados ([RESEARCH, 1980](#)). Tal equipamento possibilitaria uma análise mais realista de sistemas e equipamentos sujeitos ao fluxo de materiais corrosivos.

Por fim, destaca-se que alguns entraves para o avanço de pesquisas envolvendo as ferramentas analisadas neste trabalho sobre os sinais de REL se deve ao fato da falta de integração das diferentes áreas de conhecimento: profissionais da área de ruído eletroquímico e profissionais da área de inteligência artificial. Uma maior integração entre os profissionais destes dois nichos poderiam guiar para maiores avanços na área.

Referências

- ABALLE, A. et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 26, n. 44, p. 4805–4816, September 1999. Citado 6 vezes nas páginas 49, 50, 51, 85, 114 e 120.
- ABE, S. *Support Vector Machines for Pattern Classification*. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 78.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química*. Rio de Janeiro, 2000. Citado na página 82.
- AHMAD, S. et al. A simple and reliable setup for monitoring corrosion rate of steel rebars in concrete. *The Scientific World Journal*, p. 10, 2014. Citado na página 93.
- AHMAD, Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. [S.l.]: Elsevier, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 26, 27, 28, 29, 30 e 31.
- AL-MAZEEDI, H.; COTTIS, R. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. *Electrochimica Acta*, v. 17, n. 49, p. 2787–2793, July 2004. Citado 4 vezes nas páginas 17, 20, 33 e 34.
- ALLEGRI, T. *Handling and Management of Hazardous Materials and Waste*. [S.l.]: Springer Science and Business Media, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 32.
- ALVES, L. M. et al. Identificação do tipo de corrosão a partir de sinal de ruído eletroquímico e técnicas de aprendizado de máquina. In: *Anais do XLVIII SBPO Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional*. [S.l.: s.n.], 2016. p. 3303. Citado na página 113.
- ALVES, L. M.; COTTA, R. A.; CIARELLI, P. M. Identification of types of corrosion through electrochemical noise using machine learning techniques. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Pattern Recognition Applications and Methods - Volume 1: ICPRAM*,. [S.l.]: 2017, 2017. p. 332–340. Citado na página 113.
- ALVES, L. M. et al. Identification of corrosive substances through electrochemical noise using wavelet and recurrence quantification analysis. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Pattern Recognition Applications and Methods - Volume 1: ICPRAM*,. [S.l.: s.n.], 2017. p. 718–723. Citado na página 113.
- BARR, E.; GREENFIELD, A.; PIERRARD, L. Application of electrochemical noise monitoring to inhibitor evaluation and optimization in the field: Results from the kaybob south sour gas field. *Corrosion*, NACE international, v. 16, n. 11, p. 1–19, March 2001. Citado na página 20.
- BENTLEY, P.; MACDONNEL, J. Wavelet transforms: an introduction. *Electronics and communication engineering journal*, v. 6, n. 4, p. 175–186, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 116 e 117.
- BERTOCCI, U. et al. Noise resistance applied to corrosion measurements i. theoretical

- analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, n. 1, p. 31–37, 1997. Citado na página 85.
- BREIMAN, L. et al. *Classification and regression trees*. [S.l.]: CRC Press, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 70.
- BURRUS, C. S.; GOPINATH, R.; GUO, H. *Introduction to Wavelets and Wavelet Transforms: A Primer*. 1st. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 118.
- CACOULOS, T. Estimation of a multivariate density. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, v. 18, n. 1, p. 179–189, 1966. Citado na página 65.
- CAI, B. et al. An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316l stainless steel in artificial seawater. *Corrosion Science*, v. 52, n. 10, p. 3235–3242, October 2010. Citado na página 29.
- CHANG, C.-C.; LIN, C.-J. *LIBSVM – A Library for Support Vector Machines*. [S.l.], 2016. Citado na página 79.
- COELHO, J. *Palestra sobre a nova ABRACO*. 2012.
[Http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm](http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm). Acessado em 10-05-2017. Citado na página 22.
- COTTA, R. A. *Detection of Localised Corrosion in Mild Steel by Electrochemical Noise*. Tese (Doutorado) — University of Manchester (School of Materials), 2006. Citado 4 vezes nas páginas 81, 83, 84 e 86.
- COTTIS, R. Interpretation of electrochemical noise data. *Corrosion*, v. 3, n. 57, p. 265–285, September 2001. Citado 7 vezes nas páginas 31, 41, 43, 46, 47, 80 e 95.
- COTTIS, R.; HOMBORG, A.; MOL, J. The relationship between spectral and wavelet techniques for noise analysis. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 202, p. 277–287, June 2015. Citado 4 vezes nas páginas 22, 49, 50 e 80.
- COTTIS, R.; TURGOOSE, S.; NEUMAN, R. *Corrosion Testing Made Easy: Impedance and Noise Analysis*. 1nd. ed. Houston: NACE International, 1999. Citado 7 vezes nas páginas 40, 41, 42, 43, 45, 46 e 47.
- COX, W.; JONG, M.; SWENSEN, D. Real time monitoring of corrosion and fouling in power generation boilers and waste to energy plants. In: NACE INTERNATIONAL. *CORROSION 2012*. [S.l.], 2012. Citado na página 21.
- COX, W. M. A strategic approach to corrosion monitoring and corrosion management. *Procedia Engineering*, v. 86, p. 567–575, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 47.
- CZICHOS, H.; SAITO, T.; SMITH, L. *Springer handbook of metrology and testing*. 1nd. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2011. Citado na página 39.
- DAUBECHIES, I. Orthonormal bases of compactly supported wavelets. *Communications on pure and applied mathematics*, v. 41, n. 7, p. 909–996, 1988. Citado na página 48.
- DORRI, M.; HARANDIZADEH, D. Failure analysis of perforation in salty water-wall tubes of a power plant. *Engineering Failure Analysis*, v. 19, p. 87–96, January 2012. Citado na página 26.

- DUDA, R.; HART, P.; STORK, D. *Pattern Classification*. 1nd. ed. New York: Wiley Interscience, 2000. v. 202. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 69.
- DUTRA, L. V. Feature extraction and selection for ers-1/2 insar classification. *International Journal of Remote Sensing*, Taylor and Francis, v. 5, n. 20, p. 993–1016, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 57, 84 e 85.
- DUZCUKOGLUA, H.; IMREKB, H. A new method for preventing premature pitting formation on spur gears. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 75, n. 15, p. 4431–4438, October 2008. Citado na página 28.
- ECKMAN, J. P.; KAMPHORST, S.; RUELLE, D. Recurrence plots of dynamical systems. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 4, n. 9, p. 973–977, November 1987. Citado na página 52.
- FACELI, K. et al. *Inteligência Artificial. Uma Abordagem de Aprendizado de Máquina*. 1nd. ed. Brazil: LTC, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 89, 92 e 97.
- FADEL, S. G. et al. Loch: A neighborhood-based multidimensional projection technique for high-dimensional sparse spaces. *Neurocomputing*, Elsevier, v. 150, n. PartB, p. 546–566, February 2015. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 89.
- FARRINGTON, A.; JAGOTA, N.; SLATER, J. Simple solid wire microdisc electrodes for the determination of vitamin c in fruit juices. *Analyst*, v. 119, n. 2, p. 233–238, February 1994. Citado na página 21.
- FERNANDES, J. C.; KUBOTA, L.; NETO, G. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Quimica Nova*, Scielo, v. 24, n. 1, p. 120–130, Fevereiro 2001. Citado na página 27.
- FOFANO, S.; JAMBO, H. C. *Corrosão: Fundamentos, monitoração e controle*. 1nd. ed. Brazil: Ciencia Moderna, 2007. Citado 6 vezes nas páginas 20, 25, 38, 39, 40 e 44.
- FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3rd. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Book Company, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- FRANKEL, G.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. *Materials Today*, v. 11, n. 10, p. 38–44, October 2008. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 31.
- GABOR, D. Theory of communication. part 1: The analysis of information. *Journal of the Institution of Electrical Engineers-Part III: Radio and Communication Engineering*, v. 93, n. 26, p. 429–441, 1946. Citado na página 114.
- GAMA, J. Functional trees. *Machine Learning*, v. 55, n. 3, p. 216–250, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 69, 70 e 71.
- GARCIA-OCHOA, E.; CORVO, F. Using recurrence plot to study the dynamics of reinforcement steel corrosion. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, v. 51, n. 4, p. 716–724, July 2015. Citado na página 56.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 1nd. ed. Brazil: LTC, 2003. Citado 6 vezes nas páginas 20, 25, 31, 38, 82 e 83.
- GROSSMAN, A.; MORLET, J. Decomposition of hardy functions into square integrable wavelets of constant shape. *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, v. 15, n. 4, p. 723–736, July 1984. Citado na página 48.

- HAN, J.; KAMBER, M.; PEI, J. *Data Mining: Concepts and Techniques*. 3rd. ed. [S.l.]: Morgan Kaufmann, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 88.
- HAYKIN, S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. 2nd. ed. Canada: Prentice Hall, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 60, 61 e 63.
- HAYKIN, S. *Neural Networks and Learning Machines*. 3rd. ed. [S.l.]: Pearson, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 61, 62, 63 e 64.
- HOU, Y. et al. Monitoring of carbon steel corrosion by use of electrochemical noise and recurrence quantification analysis. *Corrosion Science*, v. 112, p. 63–72, July 2016. Citado 12 vezes nas páginas 11, 17, 22, 36, 37, 53, 56, 80, 87, 93, 100 e 103.
- HSU, C.-W.; LIN, C.-J. A comparison of methods for multi-class support vector machines. *IEEE Transactions on Neural Networks*, v. 13, n. 2, p. 415–425, 2002. Citado na página 78.
- INGRAM, S.; MUNZNER, T. Dimensionality reduction for documents with nearest neighbor queries. *Neurocomputing*, Elsevier, v. 150, n. PartB, p. 557–569, February 2015. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 89.
- IVERSON, W. P. Transient voltage changes produced in corroding metal and alloys. *Electrochemical Society Journal*, Electrochemical Society, v. 115, n. 6, p. 617–618, 1968. Citado na página 38.
- JAVAHERDASHTI, R.; NWAHOHA, C.; TAN, H. *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*. [S.l.]: CRC Press, 2013. Citado na página 20.
- JIAN, L. et al. Determination of corrosion types from electrochemical noise by artificial neural networks. *International Journal of Electrochemical Science*, Electrochemical Science, v. 8, p. 2365–2377, 2013. Citado 13 vezes nas páginas 11, 17, 22, 36, 45, 47, 85, 86, 87, 92, 94, 99 e 103.
- KANE, R. A new approach to corrosion monitoring. *Chemical Engineering*, v. 114, p. 34–41, 2007. Citado na página 21.
- KIM, J. J. Wavelet analysis of potentiostatic electrochemical noise. *Materials Letters*, Elsevier, v. 61, n. 18, p. 4000–4002, July 2007. Citado 3 vezes nas páginas 17, 34 e 52.
- KOCH, G. et al. *International measures of prevention, application and economics of corrosion technologies study (impact)*. [S.l.], 2016. Citado na página 22.
- LATHI, B. P. *Sinais e Sistemas lineares*. 2nd. ed. [S.l.]: Bookman, 2006. Citado na página 114.
- LEGAT, A.; ZEVIK, C. The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions. *Corrosion Science*, v. 35, n. 5-8, p. 1661–1666, 1993. Citado na página 39.
- LIM, J.; OPPENHEIM, A. V. *Advanced topics in signal processing*. [S.l.]: Prentice Hall, 1987. Citado na página 115.
- LOTO, C. A. Electrochemical noise measurement technique in corrosion research. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 9248–9270, 2012. Citado na página 22.

- MAATEN, L. van der; HINTON, G. Visualizing data using t-sne. *Journal of Machine Learning Research*, v. 9, n. Nov, p. 2579–2605, 2008. Citado na página 58.
- MALLAT, S. G. A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, v. 11, n. 7, p. 674–693, July 1989. Citado na página 48.
- MALLAT, S. G. *Une exploration des signaux en ondelettes*. France: Ecole Polytechnique, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 119 e 120.
- MANSFELD, F.; LEE, C.; ZHANG, G. Comparison of electrochemical impedance and noise data in the frequency domain. *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 3, p. 435–438, December 1998. Citado na página 39.
- MARCUS, P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. 3nd. ed. New York: CRC Press, 2011. (Corrosion Technology). Citado 3 vezes nas páginas 27, 30 e 31.
- MARWAN, N.; KURTHS, J. Line structures in recurrence plots. *Physics Letters A*, n. 4-5, p. 349–357, March 2005. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- MARWAN, N. et al. Recurrence plots for the analysis of complex systems. *Physics reports*, v. 438, n. 5, p. 237–329, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 54.
- MASTERS, T. *Advanced algorithms for Neural Networks: A C++ Sourcebook*. 1nd. ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1995. Citado 5 vezes nas páginas 64, 65, 66, 67 e 68.
- MEYER, Y. Ondelettes et fonctions splines. *Seminaire Equations aux derivees partielles (Polytechnique)*, p. 1–18, 1986. Citado na página 48.
- MINSKY, M.; PAPERT, S. *Perceptrons: An Introduction to Computational Geometry*. [S.l.]: MIT Press, 1969. Citado na página 61.
- MONTALBAN, L.; HENTTU, P.; PICHE, R. Recurrence quantification analysis of electrochemical noise data during pit development. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, v. 17, n. 10, p. 3725–3728, 2007. Citado na página 56.
- MOSHREFI, R.; MAHJANI, G.; JAFARIAN, M. Application of wavelet entropy in analysis of electrochemical noise for corrosion type identification. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 48, p. 49–51, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 17, 35, 36, 49, 50 e 85.
- MURRAY, R. Chemically modified electrodes. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 13, n. 5, p. 135–141, 1980. Citado na página 21.
- OZGOWICZ, W.; KURC-LISIECKA, A.; GRAJCAR, A. Corrosion behaviour of cold deformed austenitic alloys. In: *Environmental and Industrial Corrosion Practical and Theoretical Aspects*. [S.l.]: InTech, 2012. Citado na página 30.
- PAIXÃO, T.; BERTOTTI, M. Methods for fabrication of microelectrodes towards detection in microenvironments. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 32, n. 5, p. 1306–1314, 2009. Citado na página 21.
- PARZEN, E. On estimation of a probability density function and mode. *The annals of mathematical statistics*, v. 33, n. 3, p. 1065–1076, 1962. Citado na página 65.

- PERCIVAL, D. B.; WALDEN, A. T. *Wavelet methods for time series analysis*. [S.l.]: Cambridge university press, 2000. v. 4. Citado na página 85.
- POINCARÉ, H. Sur le probleme des trois corps et les equations de la dynamique. *Acta Mathematica*, v. 13, p. 1–270, 1890. Citado na página 52.
- POURSAEE, A. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and stern-geary constant of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 9, p. 1451–1458, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 93.
- QUINLAN, J. *Decision trees and multivalued attributes*. 11nd. ed. New York: Oxford University Press, 1988. Citado na página 69.
- RASHIDI, N.; ALAVI-SOLTANI, S.; ASMATULU, R. Crevice corrosion theory, mechanisms and prevention methods. *Graduate Research and Scholarly Projects*, p. 215–216, 2007. Citado na página 29.
- RESEARCH, E. P. A. *Basics of Corrosion Measurements - Application Note Corr-1*. [S.l.], 1980. Citado na página 104.
- RIOS, E. C. et al. Analysis of aisi 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 124, p. 211–217, April 2013. Citado 6 vezes nas páginas 17, 20, 27, 34, 35 e 85.
- SANCHES-AMAYA, J. M.; COTTIS, R.; BOTANA, J. Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 47, n. 12, p. 3280–3299, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 47.
- SCHIFF, S. et al. Fast wavelet transformation of eeg. *Electroencephalography and clinical neurophysiology*, v. 91, n. 6, p. 442–455, 1994. Citado na página 115.
- SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless Steels*. 2nd. ed. California: Wiley-Interscience, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 31.
- SHREIR, L. *Electrochemical Principles of Corrosion: A Guide for Engineers*. [S.l.]: Department of Industry, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- SMULKO, J.; DAROWICKI, K.; ZIELINSKI, A. Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity. *Electrochemistry Communication*, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 388–391, 2002. Citado na página 50.
- SPECHT, D. Probabilistic neural networks. *Neural Networks*, v. 3, p. 109–118, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 66.
- THEODORIDIS, S.; KOUTROUMBAS, K. *Pattern Recognition*. 4nd. ed. San Diego: Elsevier, 2008. Citado 7 vezes nas páginas 72, 73, 74, 75, 76, 77 e 86.
- TYAGAI, V. Faradic noise of complex electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 16, n. 10, p. 1647–1654, 1971. Citado na página 38.
- VAIDYANATHAN, P. Quadrature mirror filter banks, m-band extensions and perfect-reconstruction techniques. *IEEE Assp Magazine*, v. 4, n. 3, p. 4–20, 1987. Citado na página 48.

VAIDYANATHAN, P. *Multirate systems and filter banks*. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall Inc, 1993. (Prentice Hall signal processing series). Citado 6 vezes nas páginas 47, 48, 117, 118, 119 e 120.

VAIDYANATHAN, P.; DJOKOVIC, I. *An Introduction to Wavelet Transforms*. California: Pasadena, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 119 e 120.

WEBBER, C. L.; ZBILUT, J. *Recurrence quantification analysis of nonlinear dynamical systems*. 2005. [Http://homepages.luc.edu/~cwebber/](http://homepages.luc.edu/~cwebber/). Acessado em 10-05-2017. Citado na página 86.

WHARTON, J.; WOO, R.; MELLOR, B. Wavelet analysis of electrochemical noise measurements during corrosion of austenitic and superduplex stainless steels in chloride media. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 1, n. 45, p. 97–122, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 50.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003. v. 49. Citado 5 vezes nas páginas 25, 26, 43, 44 e 45.

XIA, D. et al. Determination of corrosion types from electrochemical noise by phase space reconstruction theory. *Electrochemistry Communications*, v. 15, n. 1, p. 88–92, january 2012. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 35.

YU, H.; WILAMOWSKI, B. Levenberg–marquardt training. *Industrial Electronics Handbook*, v. 5, n. 12, p. 1–16, 2011. Citado na página 85.

Apêndices

APÊNDICE A – Trabalhos em Congresso

São listados a seguir os trabalhos publicados durante o desenvolvimento desta pesquisa:

- Identificação do Tipo de Corrosão a partir de Sinal de Ruído Eletroquímico e Técnicas de Aprendizado de Máquina ([ALVES et al., 2016](#));
- *Identification of Types of Corrosion through Electrochemical Noise using Machine Learning Techniques* ([ALVES; COTTA; CIARELLI, 2017](#));
- *Identification of Corrosive Substances through Electrochemical Noise using Wavelet and Recurrence Quantification Analysis* ([ALVES et al., 2017](#)).

APÊNDICE B – Teoria da Transformada Wavelet

B.1 Evolução da Transformada de Fourier para a Transformada Wavelet

Diversas ferramentas matemáticas podem ser utilizadas para processar sinais, quer sejam teóricos ou práticos. A Transformada de Fourier é uma técnica usada para representar sinais no domínio da frequência e pode ser definida pela Equação B.1 (LATHI, 2006):

$$F(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-j\Omega t} dt, \quad \Omega = 2\pi f, \quad (\text{B.1})$$

sendo F é a transformada de Fourier e f é a frequência. Representando $x(t)$ como uma soma contínua de funções exponenciais com frequências compreendidas no intervalo $(-\infty < \Omega < +\infty)$ (LATHI, 2006).

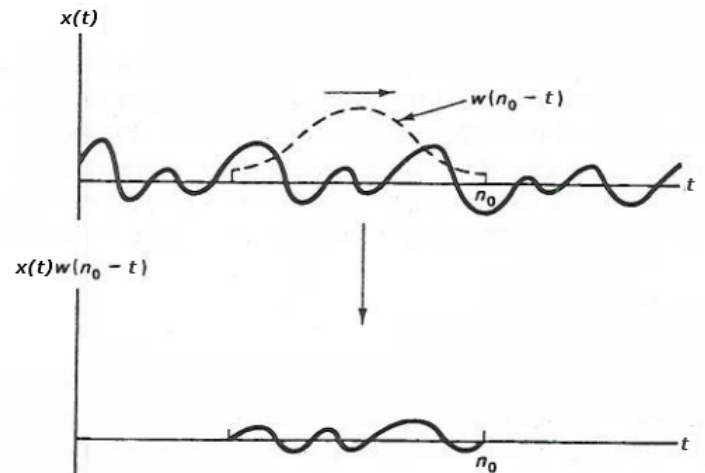
A transformada de Fourier leva a análise para o domínio da frequência, porém informações importantes no domínio do tempo são perdidas. Determinar o local e o instante exato de ocorrências, pela análise de Fourier, pode ser muito difícil em termos práticos, senão impossível. Um sinal invariante no tempo não apresenta maiores dificuldades em sua análise, entretanto a maioria dos sinais de interesse prático possui várias características transitórias, as quais são frequentemente a parte mais importante de um sinal e a análise de Fourier não consegue detectá-las (ABALLE et al., 1999). Com o esforço em corrigir essa limitação, Gabor (1946) adaptou a transformada de Fourier para analisar pequenas porções de um sinal, criando assim o conceito de janelamento, e a transformada de Fourier em curto espaço de tempo (STFT – *Short Time Fourier Transform*). O método empregado consiste em aplicar a transformada de Fourier em trechos determinados por uma janela, que anula trechos do sinal que se encontram fora da mesma, conforme a Figura 35.

Para calcular a STFT utiliza-se a Equação B.2.

$$STFT_{w(\Omega,b)} \{x(t)\} = X_w(\Omega, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)w(t-b)e^{-j\Omega t} dt, \quad (\text{B.2})$$

sendo $w(t)$ é uma janela de tamanho fixo. O parâmetro b permite que a janela seja posicionada possibilitando a aplicação da Transformada de Fourier em uma parte específica do sinal.

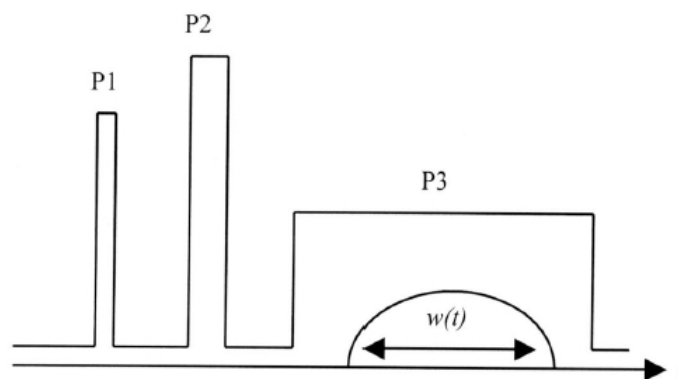
Este método pode fornecer alguma informação sobre “onde” e com “quais” frequên-

Figura 35 – Sinal $x(t)$ limitado pela janela $w(n_0 - t)$ 

Fonte: adaptado de [Lim e Oppenheim \(1987\)](#)

cias um evento ocorreu ao longo de um sinal (análise tempo-frequência), porém, com a deformação do sinal original, introduzem-se componentes de frequências inexistentes. Sendo o tamanho da janela fixo para todas as frequências, esta técnica apresenta pouca precisão, não sendo útil na análise de sinais com escalas muito diferentes ([SCHIFF et al., 1994](#)). No exemplo da Figura 36, a janela $w(t)$ é muito pequena para capturar a estrutura P3 e muito larga para separar as duas estruturas P1 e P2.

Figura 36 – A janela $w(t)$ é pequena para capturar a estrutura P3 e muito larga para separar as estruturas P1 e P2



Fonte: [Schiff et al. \(1994\)](#)

A análise de wavelet apresenta o próximo passo no uso de ferramentas matemáticas para análise de sinais. Este método faz uso do mesmo conceito de janelamento, porém de forma mais sofisticada, permitindo o uso de janelas com diversos tamanhos e escalas.

A análise wavelet permite o uso de janelas maiores, com um intervalo de tempo maior, quando informação em baixas frequências são o foco de interesse, ou com janelas estreitas, na extração de informações em altas frequências.

Ao contrário da Transformada de Fourier, o núcleo da Transformada Wavelet não é especificado na sua definição porque a wavelet pode ser qualquer função matemática que atenda a determinados critérios. Podem ser usadas as várias bases desenvolvidas nos últimos anos, ou mesmo criar-se uma base nova para uma determinada aplicação. Para servir como wavelet, uma função deve satisfazer a duas condições: admissibilidade, expressa matematicamente pela Equação B.3, que implica a função apresentar alguma oscilação, e energia finita, característica expressa pela Equação B.4. Uma terceira condição é a de regularidade, ou seja, as wavelets devem possuir decaimento exponencial, de modo que seus momentos das $n + 1$ primeiras ordens sejam iguais a zero (BENTLEY; MACDONNEL, 1994).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(t) dt = 0, \quad (\text{B.3})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(t)|^2 dt = M < \infty. \quad (\text{B.4})$$

Ou seja, as funções wavelets são tipicamente funções pares oscilatórias atenuadas exponencialmente até a amplitude zero nas extremidades e com largura e amplitudes variadas (BENTLEY; MACDONNEL, 1994).

B.2 Transformada Wavelet Contínua

A Transformada Wavelet Contínua (TWC) é contínua em termos do deslocamento das wavelets, ou seja, durante o cálculo, a função wavelet é deslocada sobre todo o domínio do eixo temporal no qual se deseja fazer análise do sinal. Matematicamente, o processo de análise wavelet é representado pela transformada wavelet contínua para um determinado deslocamento u e um fator de escala s , conforme a Equação B.5 (BENTLEY; MACDONNEL, 1994).

$$TWC_f(u, s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi_{u,s}(t) dt. \quad (\text{B.5})$$

A função $\Psi_{u,s}(t)$, como mostra a Equação B.6, é uma versão escalonada e deslocada de uma função wavelet-mãe $\Psi(t)$.

$$\Psi_{u,s}(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \Psi\left(\frac{t-u}{s}\right). \quad (\text{B.6})$$

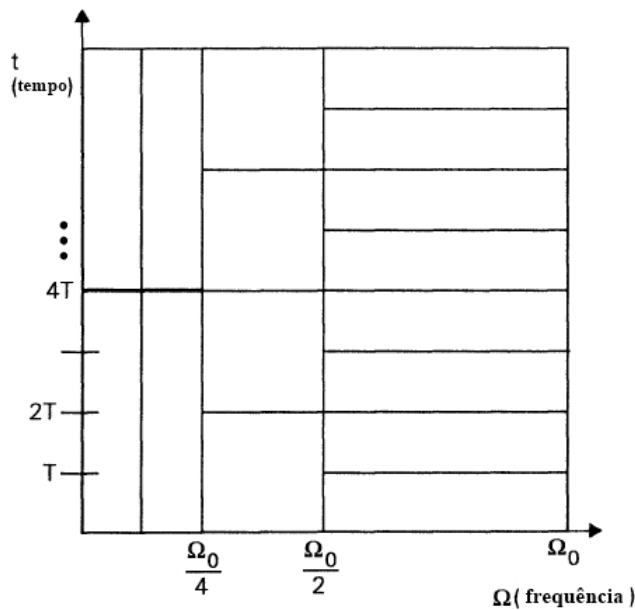
Combinando as Equações B.5 e B.6, é obtida a Equação B.7, que revela que a resposta ao impulso da função wavelet, $\Psi(t)$, torna-se mais espalhada no tempo à medida que a escala s aumenta, focando, com isso, os comportamentos de longa duração do sinal. Equivalentemente, à medida que diminui-se o valor de s , a função wavelet contrai-se no domínio do tempo e, desta forma, “enxergam-se” os pequenos detalhes do sinal. Conclui-se então que largas escalas implicam em visões mais globais do sinal, enquanto que escalas menores dão uma visão dos detalhes do sinal (BENTLEY; MACDONNEL, 1994).

$$TWC(u, s) = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi\left(\frac{t-u}{s}\right) dt. \quad (\text{B.7})$$

A Equação B.7 mostra também que a TWC é definida como a soma, em todo eixo temporal, do sinal multiplicado por versões escalonadas e deslocadas da função wavelet $\Psi(t)$. Desta forma, assim como a análise de Fourier decompõe o sinal em senóides de diferentes frequências, a análise wavelet decompõe o sinal em funções derivadas de uma wavelet-mãe, por meios de deslocamentos e escalonamentos da mesma (BENTLEY; MACDONNEL, 1994).

A Transformada Wavelet Contínua de um sinal de uma dimensão gera uma representação de duas dimensões no espaço tempo-escala, conforme ilustrado na Figura 37, onde para capturar informações de frequências menores (eixo horizontal) é necessário ter maiores janelas no tempo (eixo vertical).

Figura 37 – Representação gráfica da TWC



Fonte: adaptado de Vaidyanathan (1993)

B.3 Transformada Wavelet por Banco de Filtros

A transformada wavelet contínua é calculada fazendo translações e escalonamentos contínuos de uma função sobre um sinal. Na prática, esta transformada não seria muito versátil, pois iria requerer a realização de infinitas translações e escalonamentos, demandando muito tempo e recursos computacionais, ainda assim gerando muita redundância. As wavelets discretas foram inseridas para superar esse obstáculo. Elas não são transladadas nem escalonadas continuamente, mas sim em intervalos discretos, conforme observado anteriormente na Equação 3.16. Quando se usam wavelets discretas para analisar um sinal, o resultado é uma série de coeficientes wavelet, também chamada de série de decomposição de wavelet (BURRUS; GOPINATH; GUO, 1997).

Ao amostrar o sinal em intervalos discretos no eixo temporal e frequencial, diminui-se boa parte da redundância, porém pode-se ter ainda infinitas translações e escalonamentos discretos (BURRUS; GOPINATH; GUO, 1997). As translações são limitadas à duração do sinal, logo existe um limite superior. Uma compressão, no tempo, da wavelet, irá proporcionar uma expansão do espectro da wavelet em uma translação dos componentes de frequência da mesma. Para se analisar o espectro como um todo seria necessário ter infinitas wavelets escalonadas, já que cada expansão no tempo comprime proporcionalmente a sua largura de banda. Isto significa que, por mais escalonamentos que se faça no domínio temporal, cobre-se apenas parte do espectro e nunca chegará à origem. A solução para esse obstáculo é simplesmente não cobrir o espectro até a origem. Com este valor calcula-se o limite inferior para o escalonamento, único parâmetro restante. (BURRUS; GOPINATH; GUO, 1997; VAIDYANATHAN, 1993).

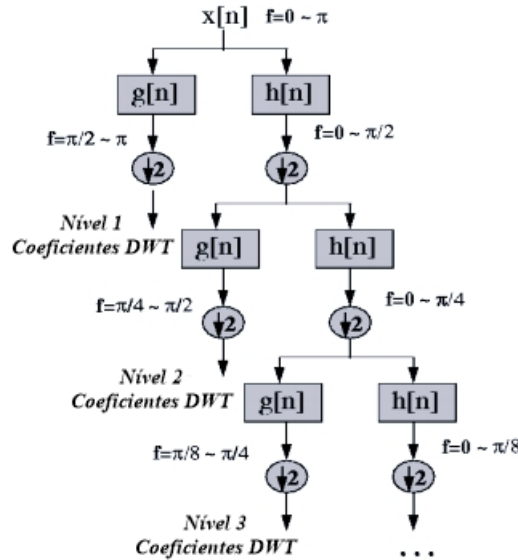
Uma wavelet pode ser vista como um filtro passa-faixa, portanto a série de wavelets dilatadas pode ser vista como um banco de filtros passa-faixa. A razão entre a frequência central do espectro de cada wavelet deslocada e o comprimento total de seus respectivos espectros é constante, sendo conhecida como o fator de fidelidade-Q do banco de filtros. Na prática, tem-se uma wavelet discretizada, com limites inferiores e superiores para as translações e os escalonamentos (VAIDYANATHAN, 1993). A ideia de passar um sinal por um banco de filtros é conhecida como codificação em sub-bandas (*Subband Coding*) e será utilizada no cálculo da TWD.

O banco de filtros usado na codificação sub-banda pode ser projetado de várias maneiras. O modo utilizado na análise para wavelets discreta consiste em projetar filtros passa-alta (*High-Pass Filter- HPF*) e passa-baixa (*Low-Pass Filter- LPF*) de tal modo que quebre o espectro exatamente ao meio. As componentes resultantes da filtragem passa-alta fornecem as informações com os mínimos detalhes, sendo necessário analisar cuidadosamente as componentes resultantes da filtragem passa-baixa, que fornecem apenas uma visão mais global dessas frequências. Dessa forma, a parte resultante do LPF passa por sucessivas filtrações até considerar satisfatório o número de bandas criadas (MALLAT,

2000; VAIDYANATHAN, 1993; VAIDYANATHAN; DJOKOVIC, 1994).

O sinal ao passar por um banco de filtros digitais resulta na TWD. O procedimento inicia-se com a passagem do sinal através de um filtro digital passa-baixa de meia banda. Após essa etapa, metade das amostras são eliminadas, já que a frequência vale agora metade de seu antigo valor, ficando o sinal sub-amostrado por dois e a sua escala multiplicado por dois. Nota-se que o passa-baixas remove a informação de alta frequência do sinal, porém mantém sua escala inalterada. A escala é alterada apenas pelo processo de sub-amostragem. A resolução por outro lado é afetada pela filtragem, pois metade das frequências do sinal são eliminadas (MALLAT, 2000; VAIDYANATHAN, 1993; VAIDYANATHAN; DJOKOVIC, 1994). A Figura 38 ilustra esse processo, no qual $x[n]$ é o sinal discreto a ser processado, $g[n]$ corresponde aos coeficientes filtros FIR passa-altas e $h[n]$ corresponde aos coeficientes dos filtros FIR passa-baixas. Percebe-se que o sinal filtrado pelo filtro passa-baixas passa por uma sequência de filtrações subsequentes e que os coeficientes da TWD são obtidos nos filtros passa-altas.

Figura 38 – Cálculo dos coeficientes da TWD.



DJOKOVIC, 1994; MALLAT, 2000).

$$\phi(n) = \sum_k 2h[n]\phi(2n - k), \quad (\text{B.8})$$

$$\Psi(n) = \sum_k 2g[n]\phi(2n - k), \quad (\text{B.9})$$

sendo $\phi(t)$ é a função escala e Ψ é a função wavelet.

Os valores dos coeficientes da Transformada Wavelet Discreta são obtidos através da convolução do sinal amostrado por funções que são versões dilatadas e deslocadas de uma função wavelet (ou wavelet mãe). Dessa forma, o sinal original pode ser escrito como uma soma das funções wavelet ponderadas por seus coeficientes correspondentes, chamados coeficientes de detalhe ($d_{J,n}$) e de aproximação ($s_{J,n}$). Esses coeficientes indicam a correlação entre a função wavelet e o segmento do sinal correspondente, conforme as Equações B.10 a B.12 (ABALLE et al., 1999).

$$\begin{aligned} x(t) \approx x[n] = \sum_n s_{J,n} * \phi_{J,n}(t) + \sum_n d_{J,n} * \Psi_{J,n}(t) + \\ \sum_n d_{J-1,n} * \Psi_{J-1,n}(t) + \dots + \sum_n d_{1,n} * \Psi_{1,n}(t), \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$s_{J,n} = \int x(t)\phi_{J,n}^*(t)dt, \quad (\text{B.11})$$

$$d_{J,n} = \int x(t)\Psi_{J,n}^*(t)dt, \quad (\text{B.12})$$

sendo $n = 1 \dots N$, N é o tamanho do sinal e J são os níveis de decomposição utilizados para calcular a TWD.